

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

NITRETAÇÃO GASOSA POTENCIOSTATICAMENTE AUXILIADA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ELIDIO ANGIOLETTO

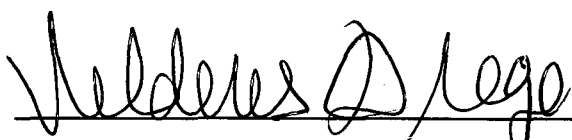
FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 1998.

NITRETAÇÃO GASOSA POTENCIOSTATICAMENTE AUXILIADA

ELIDIO ANGIOLETTO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



Prof. Dr. VALDERES DRAGO
ORIENTADOR

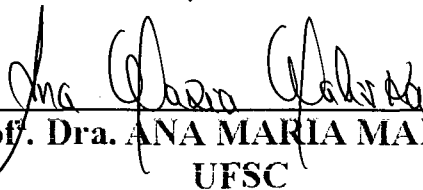


Prof. Dr. CARLOS VIANNA SPELLER
COORDENADOR DO CURSO

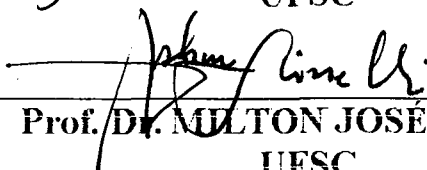
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ROLDÃO ROOSEVELT URZÊDO DE QUEIRÓZ
PRESIDENTE - UFSC



Prof. Dra. ANA MARIA MALISKA
UFSC



Prof. Dr. MILTON JOSÉ CINELLI
UFSC

A minha família, que sempre me apoiou, acreditou e acompanhou;

**Para a minha esposa Marisa e ao nosso filho Éverton por partilharem
com serenidade dos sacrifícios que este trabalho impôs.**

AGRADECIMENTOS:

Ao Professor Valderes Drago, pela sua dedicação, paciência, boa vontade e amizade na condução segura do trabalho;

A minha amiga e colega Elenice C. Borba, pelas longas discussões e por estar sempre disposta a colaborar;

Aos professores e funcionários do LABMAT, que me acompanharam e auxiliaram nessa etapa tornando a caminhada mais amena;

Aos órgãos oficiais, CNPq e CAPES que financiaram o desenvolvimento do projeto.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO.....	1
II – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	3
2.1 - Preparação das Amostras Para Nitretação	3
2.2 - Equipamentos Utilizados na Nitretação Gasosa.....	4
2.3 - Embutimento e Ataque Químico.....	5
2.4 - Técnicas Utilizadas Para Obtenção e Análise dos Resultados.....	6
2.4.1 - Microscopia Ótica.....	6
2.4.2 - Microdureza	8
2.4.3 - Difração de Raios-X	9
2.4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	15
2.4.5 - Microanálise Por Energia Dispersiva	15
III - NITRETOS DE FERRO.....	18
3.1 - Diagrama de Fases.....	18
3.2 - Estrutura Cristalina do Nitretos de Ferro.....	20
3.2.1 - A Nitro-Austenita γ	21
3.2.2 - A Martensita Bruta α'	22
3.2.3 - O Nitreto α''	24
3.2.4 - Nitreto γ'	24
3.2.5 - Nitreto ϵ - Fe_{2-3}N	25
3.2.6 - Nitreto ξ - Fe_2N	26
3.3 - Potencial de Nitretação e os Diagramas de Lehrer	27
3.4 - Equilíbrio Local.....	28

3.5 - Estado Estacionário.....	29
3.6 - Interface Gás/Sólido.....	29
3.7 - Difusão.....	31
3.7.1 - Difusão Intersticial:.....	32
3.7.2 - Zona de Difusão e Cinética de Crescimento.....	35
3.7.3 - Cinética de Crescimento da Camada Composta	36
3.8 - Energia Potencial de Superfícies (EPS)	40
 IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 - Polarização positiva	43
4.1.1-Influência da Variação da Voltagem Sobre a Espessura da Camada Branca...43	
4.2 - Polarização Negativa.....	48
4.3 - Variação da Camada em Função da Temperatura	50
4.4 - Comportamento da Microdureza em função da Temperatura	54
4.5- Variação da Camada de Nitretos com o Tempo de Nitretação.....	58
4.6 - Comportamento da Microdureza com o Tempo de Nitretação.....	61
4.7 - Estudo da Disposição das Camadas de Nitretos de Ferro	64
4.8 - Variação da Concentração de Nitrogênio	66
 V - CONCLUSÃO:.....	70
 ANEXO I - Artigo Publicado no XIII CBCIMAT	72
ANEXO II.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

RESUMO

Amostras de aço ABNT 1020 (0,2% em peso de carbono) foram nitretadas em diferentes temperaturas num forno tubular sob fluxo constante de amônia pura. Com o objetivo de aumentar a incorporação do nitrogênio pela peça, aplicou-se uma diferença de potencial (ddp) entre esta e a parede do reator. Variou-se a ddp entre zero e 60V para polarização direta e inversa. Para ddp de + 1,5V obteve-se um acréscimo (em relação a ddp de 0V) de 25% no rendimento da camada de nitretos de ferro formados; para todos os outros valores de ddp os rendimentos foram negativos.

Fez-se então um estudo comparativo da evolução da camada de nitretos de ferro para ddp zero e + 1,5V, na faixa de temperaturas de 520 °C a 670 °C ; também levantou-se uma isoterma de formação (a 520 °C) com o objetivo de testar um modelo de difusão em bicamadas recentemente publicados [18].

A aplicação de uma ddp à peça alterou (de maneira complexa) o rendimento da camada de nitretos de ferro formados, o equilíbrio das fases ϵ/γ' dentro das camadas, a textura de sua deposição bem como a sua estabilidade térmica durante a formação.

Para a caracterização dos resultados foi utilizado microscopia ótica, microscopia eletrônica, microanálise por energia dispersiva, difração de raios-X e microdureza.

ABSTRACT

Previously polished samples of low carbon SAE-1020 steel (0,2wt% of carbon) were nitrided in a conventional tube oven under ammonia fluxing. During the nitriding process an electrical potential difference (e.p.d.) was applied (from -60V to $+60\text{V}$) between the sample and the reactor walls.

The samples biased by $+1,5\text{V}$ showed a 25% increase in the layers of the formed iron nitrides when compared with the non biased normal ammonia nitriding process. This relative yielding was negative for all the others values of e.p.d. tested. The lies have also produced significant alterations in the ϵ/γ' sub-layers equilibrium, in their deposition texture as well as in their forming thermal stability. At 520°C and $+1,5\text{V}$, the growth of the nitride layers with time was more intense than that predict by the parabolic model (who gives a good description for the normal zero biased process).

During the work was made use of various techniques for material characterization: optic and electronic microscopes, X- ray diffraction, Vickers micro-hardness and EDS microanalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Desenho esquemático do equipamento	4
Figura 2.2 - Micrografia ótica da camada de nitretos	6
Figura 2.3 - Esquema da disposição das camadas de nitretos	7
Figura 2.4 - Perfil típico de raios-X com mistura de fases	10
Figura 2.5 - Parâmetro de rede em função da concentração de N	12
Figura 2.6 - Curva de Calibração do nitrogênio	17
Figura 3.1 - Diagrama de fases Fe-N	19
Figura 3.2 - Estrutura cristalina dos nitretos	20
Figura 3.3 - Parâmetro de rede da fase austenítica	22
Figura 3.4 - Diagrama de Lehrer	27
Figura 3.5 - Atividade química frente a temperatura	28
Figura 3.6 - Dissociação da amônia	30
Figura 3.7 - Esquema representando o equilíbrio na nitretação	31
Figura 3.8 - Perfil esquemático da concentração - profundidade do nitrogênio	38
Figura 3.9 - Representação do elétron se aproximando da superfície de um sólido	41
Figura 4.1 - Comportamento da espessura da camada branca com variação do potencial	44
Figura 4.2 - Difratoformas de raio x da amostras com variação do potencial	45
Figura 4.3 - Micrografias de amostras nitretadas por 2 h com e sem polarização	46
Figura 4.4 - Perfil da microdureza com a variação de potencial	47
Figura 4.5 - Variação da espessura com aplicação de potencial negativo	48
Figura 4.6 - Difratoformas de raio x da amostras com variação do potencial negativo	49
Figura 4.7 - Espessura da camada com e sem polarização em função da temperatura	50
Figura 4.8 - Amostras nitretadas com 1,5V em função da temperatura	51

Figura 4.9 - Detalhes da porosidade na camada e das trincas	52
Figura 4.10 - Espessura da camada branca versus temperatura na nitretação por plasma	53
Figura 4.11 - Perfil da microdureza das amostras em função da temperatura	55
Figura 4.12 - Valores máximos de microdureza em função da temperatura	56
Figura 4.13 - Valores máximos de dureza em função da temperatura no plasma.....	56
Figura 4.14 - Difrátograma de raio x para amostra em função da temperatura	57
Figura 4.15 - Micrografia das amostras em função do tempo	59
Figura 4.16- Espessura da camada branca em função do tempo na nitretação gasosa	60
Figura 4.17 - Espessura da camada branca em função do tempo na nitretação por plasma.....	60
Figura 4.18 - Perfis de microdureza em função do tempo	62
Figura 4.19 - Micrografia da amostra nitretada por 10h	63
Figura 4.20 - Micrografia e microdureza da amostra antes de ir para desgaste	64
Figura 4.21 - Difrátograma de raios-X com desgaste da camada	65
Figura 4.22 - Esquema da posição das medidas com a microsonda nas amostras	66
Figura 4.23 - Perfil de concentração de nitrogênio e microdurezas.....	67
Figura 4.24 - Perfil de concentração de nitrogênio teórico variando temperatura	68
Figura 4.25 - Perfil de concentração de nitrogênio teórico variando o tempo	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades cristalográficas da fase hexagonal	12
Tabela 2 - Valores da concentração de nitrogênio teórico e medidos	16
Tabela 3 – Posição dos picos principais da fase γ'	25
Tabela 4 – Posição dos picos principais da fase ϵ	26
Tabela 5 – Coeficientes de difusão para diferentes fases de nitretos de ferro	35
Tabela 6 – Resultados da concentração do nitrogênio observados através da microsonda	67

LISTA DOS DIAGRAMAS

Diagrama 1 – Mecanismo de retorno ao equilíbrio da ferita supersaturada de N.....	23
Diagrama 2 - Apresentação dos Resultados.....	43

LISTA DOS SÍMBOLOS UTILIZADOS

H_2 – Hidrogênio molecular.

N_2 - Nitrogênio molecular.

$[N]$ – Nitrogênio dissolvido no metal.

NH_x^* - Fragmentos radicalares excitados.

ξ - Fe_2N .

ϵ - $Fe_{2-3}N$.

γ' - Fe_4N .

γ - Austenita de nitrogênio.

α - Ferrita de nitrogênio.

α' – Martensita de nitrogênio desordenada.

α'' – $Fe_{16}N_2$.

h.c.p. – Hexagonal compacta.

c.c.c. – Cúbica de corpo centrado.

c.f.c. – Cúbica de face centrada.

M.O. – Microscopia ótica.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

I – Intensidade de um dado pico no difratograma de raios-X.

I_p - Intensidade de um dado pico no difratograma de raios-X em uma amostra pura.

ρ - Densidade.

μ - Coeficiente linear de absorção.

a - Parâmetro de rede na direção do eixo x.

b - Parâmetro de rede na direção do eixo y.

c – Parâmetro de rede na direção do eixo z .

θ - Geometria utilizada na difração dos raios-X.

X_N – Concentração de Nitrogênio.

$K\alpha$ - Radiação utilizada na difração de raios-X.

r_N – Potencial de nitretação.

EDS – “Energy Dispersive Spectrometry”.

WDS – “Wavelength Dispersive Spectrometry”.

P_{NH_3} – Pressão parcial da amônia.

P_{NH_2} – Pressão parcial do hidrogênio.

a_N – Atividade do nitrogênio.

N_{ads} – Nitrogênio adsorvido.

J – Fluxo de difusão.

A - Área da seção transversal.

t – tempo.

D – Coeficiente de difusão.

C_N – Concentração de nitrogênio.

C_s – Concentração da superfície.

C_o – Concentração inicial.

x – Profundidade.

T - temperatura (K).

R – Constante dos gases.

Q – Energia de ativação.

I - INTRODUÇÃO

O tratamento de superfície é largamente utilizado desde o início do século com o intuito de melhorar as características tribológicas dos metais, obtendo-se assim uma maior vida útil de peças e equipamentos. Dentre os muitos tipos de tratamento a nitretação se destaca, pois confere aos metais um grande ganho de dureza e de resistência à corrosão, estando já bem incorporada à rotina industrial. São conhecidos vários processos de nitretação (banho de sais, plasma DC, etc.), dentre os quais escolheu-se para este trabalho a nitretação gasosa.

No processo tradicional de nitretação do ferro por amônia, a peça a ser nitretada é colocada em um forno tubular (temperaturas na faixa de 527 °C a 677 °C) sob fluxo de uma mistura $\text{NH}_3\text{-H}_2$. Acima de 427 °C já começa a ser significativa a termólise das moléculas de NH_3 , formando-se fragmentos radicalares (N , NH , NH_2) excitados ou não, que podem reagir na interface gás-metal com formação de nitretos e a liberação de hidrogênio. É esperado que (acima de 227 °C) o hidrogênio liberado possa ser desorvido completamente, se ele puder ser arrastado pelo fluxo gasoso, deixando então sítios de ferro livres para continuação do processo de nitretação. Nas temperaturas de tratamento os átomos de nitrogênio adsorvidos podem, durante seu curto tempo de vida sobre a superfície, ser consideradas como um “gás bidimensional” movendo-se paralelamente à superfície do metal. O hidrogênio pode reagir com este “gás bidimensional de átomos de nitrogênio” como também atuar reduzindo os recém formados nitretos de ferro. Assim pela variação da temperatura e da razão volumétrica na mistura NH_3/H_2 é possível formar as fases de nitretos de ferro mais conhecidas: $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ (ortorrômbica), $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (h.c.p.) e $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (f.c.c.). As fronteiras entre estas fases foram mapeadas experimentalmente nos conhecidos diagramas de Lehrer.

Na nitretação gasosa a energia fornecida para a concretização da reação é a energia térmica que se transforma em energia de translação, rotação, ionização, excitação e vibração que por sua vez permite a difusão de átomos de nitrogênio através da rede formada pelos átomos de ferro.

O objetivo principal deste trabalho é verificar qual a influência sobre o processo quando uma parcela da energia necessária para realizar a reação for fornecida de uma outra forma, polarizando-se a amostra. Com a polarização da amostra (positiva ou negativa) ocorre uma mudança na energia potencial de superfície e com isso, aumenta a afinidade química entre a peça e o fragmento molecular adsorvido. Serão estudadas as modificações provocadas sobre o processo, quantificadas comparativamente ao processo sem polarização.

No capítulo II, apresenta-se a metodologia para a preparação das amostras, os equipamentos e métodos utilizados na nitretação e as técnicas utilizadas para a análise dos resultados. No capítulo III apresenta-se uma breve revisão bibliográfica abordando o diagrama de fases Fe - N, as transformações de fases, a cinética e o equilíbrio químico dos nitretos de ferro. É enfocado ainda: a difusão do nitrogênio nas fases dos nitretos de ferro e no ferro - α ; e colocadas algumas considerações sobre energia de superfície. No capítulo IV apresenta-se e discute-se os resultados e o capítulo V é dedicado às conclusões. No Apêndice I apresenta-se um trabalho sobre o tema da dissertação, aceito para o 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. O Apêndice II traz-se um estudo da influência da granulometria do ferro em pó para a nitretação e um estudo preliminar da estabilidade térmica dos nitretos nas atmosferas de nitrogênio, argônio e ar sintético partindo-se da fase ξ -Fe₂N.

II – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Introdução

Neste capítulo descreve-se o método de preparação das amostras, os equipamentos utilizados para a nitretação, os procedimentos e técnicas para a obtenção dos resultados.

2.1 - Preparação das Amostras Para Nitretação

Neste trabalho utilizou-se aço ABNT-1020 comercial. Confeccionou-se amostras em forma de discos com 22 mm de diâmetro, com 2 mm de espessura, facetadas com uso de torno mecânico utilizando óleo como lubrificante. Realizou-se o polimento das amostras em duas etapas:

- 1)- Utilizou-se lixas de papel com abrasivo de carbeto de silício com granulometria de 120; 220; 320; 400; 600; 1000 (Norton), utilizando-se água como lubrificante.
- 2)- Na sequência fez-se uso da pasta de diamante com granulometrias de 6 μ m; 3 μ m; 1 μ m utilizando-se uma composição de óleo vegetal e etanol como lubrificante de acordo com procedimento largamente descrito na literatura [1].

Esse procedimento faz-se necessário uma vez que a rugosidade influencia no processo de nitretação [2]. Após o polimento limpou-se as peças em ultra-som, lavou-se com etanol absoluto, secou-se e guardou-se em dessecador até o momento da nitretação.

2.2- Equipamentos Utilizados na Nitretação Gasosa

O equipamento consiste de um forno tubular de alumina com diâmetro de 6 cm e comprimento de 50 cm onde enrolou-se uma resistência de níquel-cromo número 19 de maneira a anular-se o campo magnético. Efetuou-se o isolamento com material refratário Ciporex [3].

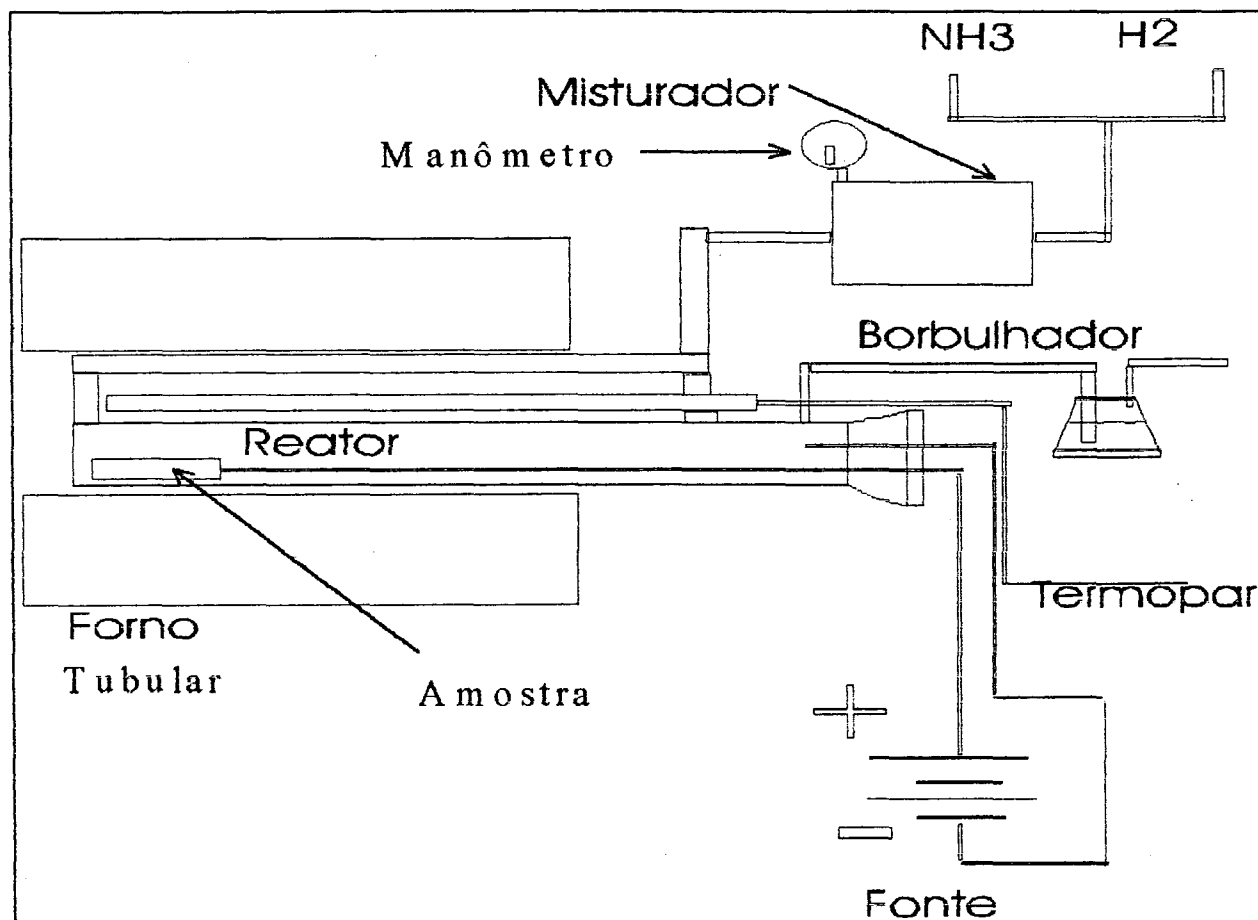


Figura 2.1- Desenho esquemático do equipamento utilizado para nitretação gasosa.

Um transformador variável SP tipo ATV-215 M permite modificar a tensão na resistência entre 0 – 240 Volts possibilitando desta forma variar-se a temperatura na faixa de 25 °C – 900 °C. A câmara interna do reator consiste num tubo de vidro onde um capilar de admissão faz com que o gás chegue aquecido ao interior do mesmo. A amostra está acondicionada num porta-amostra de aço inox, permitindo assim sua polarização durante a nitretação. Para isso utilizou-se uma fonte com potencial entre 0 e 60V. Trabalhou-se aplicando potencial positivo e negativo na amostra.

Fez-se o suporte dos discos com um conjunto de cerâmica e aço inox, ligado a parte externa por um fio inox. Na extremidade do tubo duas conexões elétricas e uma saída para o gás completam o conjunto. Ver esquema na Fig. (2.1). Faz-se o controle da temperatura com um termopar platina - platina/ródio 10% , (tipo S), acoplado a parte externa do reator . Fez-se diversas aferições durante o processo colocando-se outro termopar comercial calibrado de Chromel – Alumel (tipo K), no interior do reator para ter-se idéia da disparidade de temperatura do interior do reator para o exterior. A variação da temperatura estimada pelos dois sensores é da ordem de 1%. Um misturador de gases equipado com um manômetro possibilita a composição das atmosferas . O controle do fluxo é realizado com um borbulhador onde é mantido um fluxo constante de duas bolhas por segundo durante todo o tempo de nitretação. Neste trabalho foi utilizado unicamente amônia com pureza de 99,4% fornecida pela White Martins. Todos os experimentos foram realizados sob pressão de uma atmosfera.

2.3 -Embutimento e Ataque Químico

Com o uso do equipamento Isomet, para corte com disco de diamante, seccionou-se os discos nitretados e efetuou-se o embutimento das amostras pelo processo “a quente” sob pressão de 200 kgf/cm^2 e pelo tempo de 9 minutos no aquecimento e 9 minutos no resfriamento. A resina utilizada foi a termofixa BAQUELITE. A prensa utilizada para a cura foi AROTEC modelo PRE-30 refrigerado à água. A identificação dos corpos de prova foram realizados utilizando-se o gravador elétrico marca ENGRAVER modelo CE94. Após repetiu-se o procedimento de polimento ótico das amostras embutidas conforme foi descrito anteriormente na seção (2.1). Na seqüência foi realizado o ataque químico recomendado em concordância com o que procurou-se destacar no estudo metalográfico. Para o ataque foram utilizados dois tipos de reagentes já

bastante conhecidos e descritos na literatura [1,4]; Nital 2% (98% metanol A.R. + 2% ácido nítrico concentrado) ; e Nital 1% (98,9% metanol A.R. + 1% ácido nítrico concentrado) combinado com 0,1% de HCl concentrado. Essa nova formulação diminui a intensidade de ataque do Nital à matriz de ferro e proporciona um novo processo para a diferenciação das fases dos nitretos de ferro e carbonitretos [5].

2.4 - Técnicas Utilizadas Para Obtenção e Análise dos Resultados

2.4.1- Microscopia Ótica

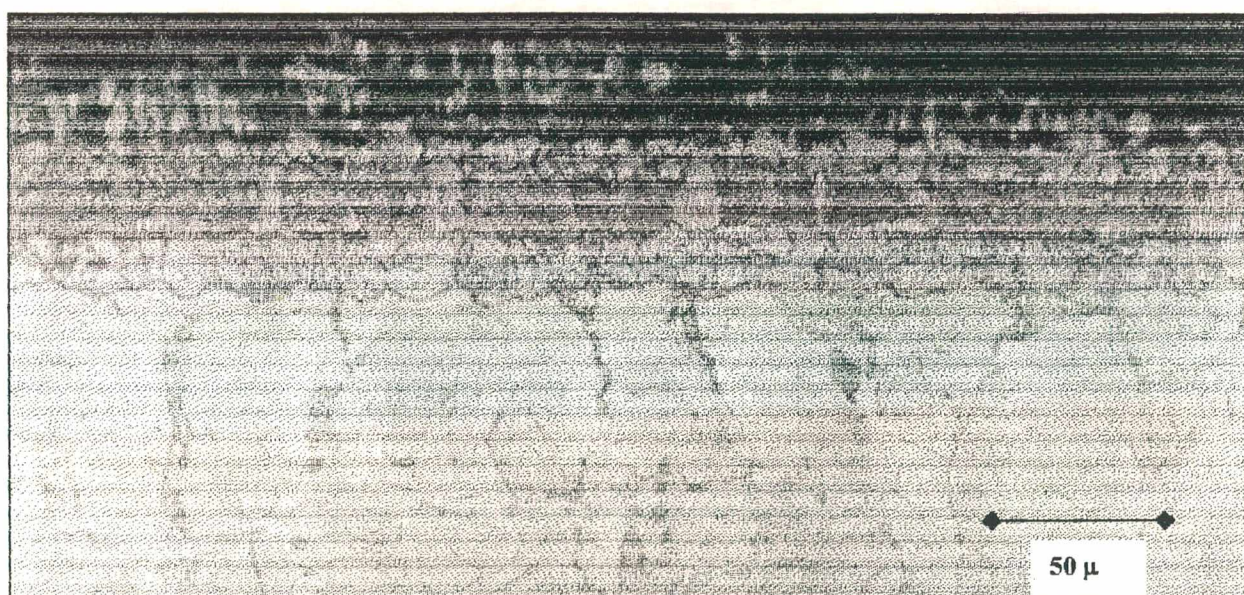


Figura 2.2- Micrografia ótica mostrando a disposição das camadas de nitretos de ferro. Amostra nitretada por 5h/520 °C/NH₃.

Após preparação das amostras levou-se para observação ao microscópio ótico (MO) marca NEOPHOT 30. Foi utilizado um aumento variável entre 100 a 1000 vezes, e as fotografias foram feitas utilizando-se filmes ASA-100 com o tempo de exposição variando de 14 segundos a dois minutos, (para fotografias com luz polarizada).

O objetivo principal do estudo metalográfico é identificar as camadas de nitretos, a sua estratigrafia (disposição seqüencial em relação ao substrato) e determinar as suas espessuras.

visando estudar seu crescimento em função do tempo e da temperatura, além de observar o crescimento de grão, precipitação de nitretos no interior do substrato ou ainda o surgimento de trincas na camada. A Fig. (2.2) representa a micrografia de uma amostra nitretada em amônia e atacada com Nital + HCl. A análise qualitativa ao MO foi complementada com técnicas quantitativas de difração de raios-X e análise de microsonda. A observação ao MO com ataque de Nital mostra apenas duas regiões: uma camada branca, reconhecida como camada-composta e uma zona de difusão. Com ataque de Nital + HCl, observa-se que a camada branca é constituída de duas sub-camadas que após análises de difração de raios-X constatou-se serem carbonitreto hexagonais (fase ϵ) na região externa e sob esta uma sub-camada de carbonitreto cúbicos de face centrada (fase γ'). Ver esquema na fig. (2.3). Como a camada composta apresenta duas subcamadas uma hexagonal ϵ - $\text{Fe}_x(\text{N,C})$ com $2 < x < 3$ e outra cúbica γ' - Fe_4N , isso possibilita a distinção ótica entre elas, pois o nitreto hexagonal é anisotrópico óticamente e o nitreto cúbico é isotrópico [6].

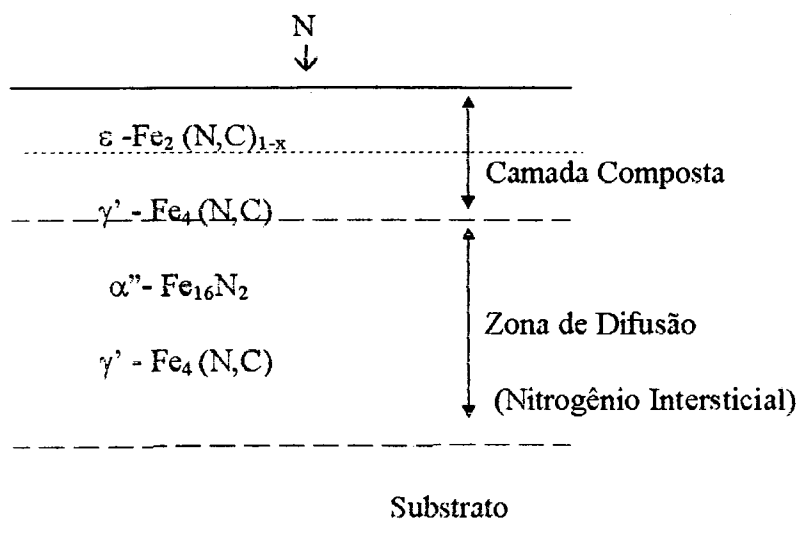


Figura 2.3 - Desenho esquemático da disposição das camadas em uma amostra nitretada pelo processo gasoso [6].

Com o ataque do nital uma pequena diferença de tamanho entre a fase ϵ e a fase γ' aparecerá, pois a γ' é mais atacada que a ϵ . Usando o contraste no MO a diferença aparecerá de

maneira significativa e a fase γ' aparecerá mais escura do que a fase ϵ . Outra possibilidade de aumentar o contraste entre essas duas fases é através da luz polarizada, que serve ainda para observar outros nitretos formados no interior do substrato. O ataque com nital modificado (nital 1% + 0,1% de HCl) possibilita a observação das camadas, inclusive os nitretos precipitados no substrato. Foi utilizado também uma composição com álcool amílico 96% e ácido nítrico 4% para verificar a existência da nitroaustenita. A existência da austenita é revelada pela cor amarelada com que a amostra é colorida, a martensita de branco e a estrutura revenida de marrom [7].

2.4.2 - Microdureza

Utilizou-se um microdurometro marca Shimadzu HMV-2000 com aumento de 100 e 500 vezes, com ponteira Vickers, carga de 25g aplicada pelo tempo de 15s para evidenciar a dureza das camadas de nitretos formadas, bem como a camada de difusão nas amostras estudadas. Procurou-se ainda diferenciar a dureza apresentada em cada fase de nitretos onde utilizando-se um reagente adequado, ver seção (2.3), pode-se distinguir as fases formadas e direcionar o punção do microdurômetro de maneira a determinar individualmente a dureza de cada fase. Para a determinação do perfil de microdureza com relação a profundidade a partir da superfície fez-se seis medidas em cada cota tomando-se a média das mesmas, tendo-se o cuidado de deixar entre cada impressão um espaço mínimo correspondente a uma marca do punção. A espessura das camadas também foi determinada com o uso do microscópio acoplado ao microdurômetro fazendo-se dez medidas por camada e tomando-se a média destas. Porém deve-se salientar que não foram feitas em todas as amostras, sendo que nas demais esse trabalho foi feito no microscópio eletrônico, com seis medidas por camada e tirou-se a média delas. Cabe ainda

ressaltar que foi dado um cuidadoso acabamento superficial (polimento ótico) e feito um ataque químico com Nital e somente aí foram realizadas as medidas de microdureza.

2.4.3 - Difração de Raios-X

Foi utilizado difratômetro de raios-X marca PHILIPS modelo X PERT na geometria $\theta - 2\theta$ para determinar-se as fases presentes bem como quantificá-las, verificar a disposição das camadas e realizar um estudo da textura nas amostras. O anôdo utilizado foi o de cobre com $\lambda_1=1,54060\text{\AA}$ e $\lambda_2=1,54439\text{\AA}$ com filtro de níquel sem monocromador e a faixa angular analisada foi de $12,00^\circ$ a $120,00^\circ$ variando-se dentro dessa faixa de acordo com o estudo efetuado (identificação de fases, textura, disposição das camadas). As difrações foram feitas em temperatura e pressão ambiente.

Como existe vasta literatura publicada em relação à técnica de difração de raios-X [8;9] se fará neste trabalho somente uma abordagem dos aspectos diretamente envolvidos com as grandezas que se procurou determinar. Na análise dos resultados das difrações de raios-X utilizou-se dois softwares diferentes com o intuito de melhor caracteriza-los [10,11].

a) Determinação das fases presentes :

A difração de raios-X pode proporcionar ao mesmo tempo a informação qualitativa e quantitativa das fases cristalinas presentes em uma mistura desconhecida. Para determinar as fases presentes nas amostras foram feitas varreduras com velocidade de 0,01 grau por segundo. Com as amostras nitretadas a partir do pó tem-se um maior número de cristais aleatoriamente dispostos, com menor grau de texturas e orientações preferenciais. O mesmo não ocorre quando se tem uma chapa como substrato, pois neste caso ocorrerão orientações preferenciais durante o crescimento da camada [12].

A identificação de fases é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS - (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Como cada fase produz seu próprio perfil na difração de raios-X, e tendo

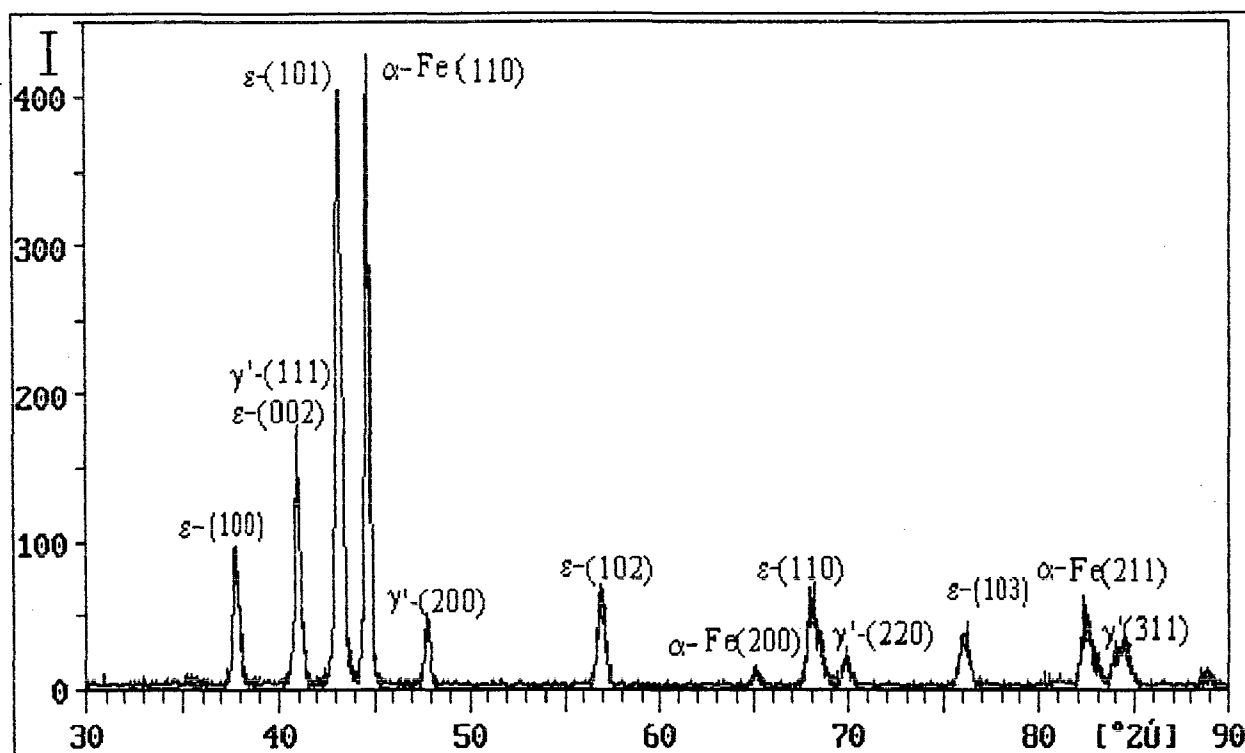


Figura 2.5 – Um perfil de raios-X típico na presença de uma mistura de fases γ' e ϵ e o substrato de α -Fe.

estas fases o coeficiente de absorção da radiação não muito diferentes umas das outras se terá condições de determinar as fases formadas e quantificá-las [13].

Duas fases simples formarão dois padrões distintos que estão catalogados segundo a posição dos picos e intensidades e que em caso de mistura de fases serão sobrepostos formando um único padrão. Com o uso de softwares adequados se poderá voltar a condição inicial das fases simples partindo-se do difratograma de uma mistura de fases. Na fig. (2.4) temos uma mistura de fases de nitretos de ferro que são identificadas através da posição e intensidade de seu picos. A análise e identificação das fases foi realizada utilizando-se o software Pc-Identify [10].

b) Disposição de Camadas:

Para o estudo das disposições das fases a partir da superfície varreu-se a faixa de 35 a 50 graus em 2θ , com velocidade de 0,01 grau por segundo. Entre o intervalo de cada difratometria a amostra foi cuidadosamente lixada, utilizando-se para isso lixa d'água Norton número 2000, com granulometria de $8\mu\text{m}$, onde procurou-se retirar aproximadamente $8\mu\text{m}$ em cada polimento.

c) Determinação quantitativa das fases:

A análise quantitativa de fases na difração de raios-X está baseada na premissa de que cada material cristalino na amostra possui um único perfil e que a intensidade dos picos em cada amostra varia diretamente com a concentração. Foram utilizados dois métodos para avaliar a composição química:

1)- para material com somente uma fase utilizou-se o método do parâmetro de rede;

2)- para materiais com mais de uma fase o método de absorção de radiação. Essa técnica é utilizada com muita frequência para aferir dados de controle de qualidade industrial entre outras aplicações. Mesmo em materiais com a mesma composição química ainda assim eles terão diferenças cristalográficas que serão identificadas.

1) Método do Parâmetro de Rede:

É o método de análise quantitativa aplicado a metais e compostos sólidos puros ou em solução sólida. Essa é uma técnica apurada para determinação da composição química de muitos tipos de materiais pela medida cuidadosa dos parâmetros de rede, particularmente se a variação da rede é constante entre o começo e o final da concentração. Diferente das demais técnicas o método do parâmetro de rede é usado para determinar a composição da fase simples e não de

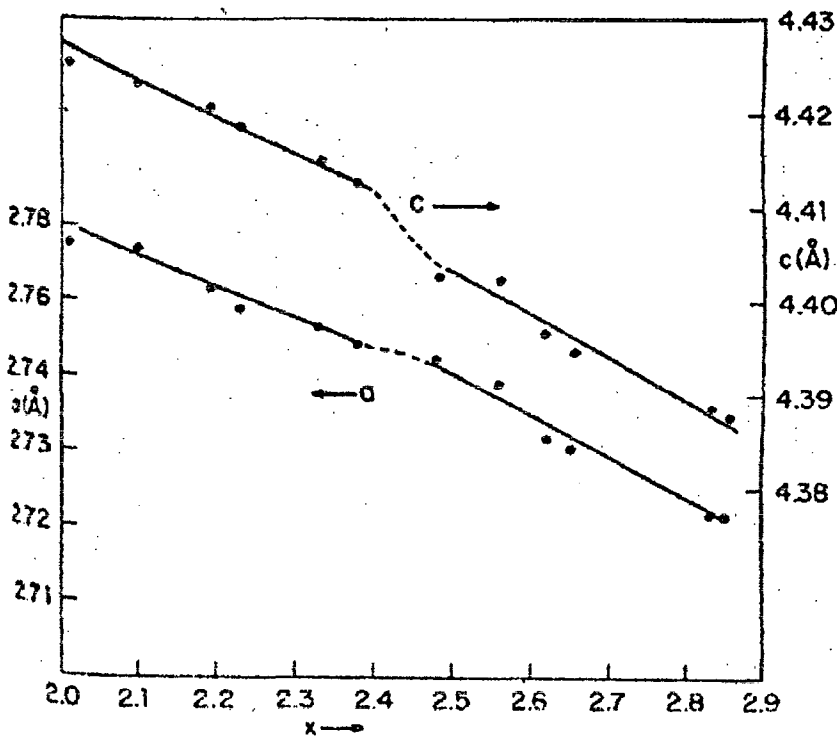


Figura 2.5 – Parâmetro de rede em função da concentração de nitrogênio na rede do ferro [14].

quantidades de diferentes fases presentes [13]. As fórmulas para retirar os parâmetros de rede são dados por [8]. A fig. (2.5) traz os parâmetros de rede “a” e “c” em função da concentração de nitrogênio.

Na tabela (1) pode-se verificar a mudança do

parâmetro de rede frente à concentração de nitrogênio para a fase ϵ - Fe_xN .

Fórmula	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³
$\text{Fe}_{2,02}\text{N}$	2,7754	4,4248	29,52
$\text{Fe}_{2,10}\text{N}$	2,7743	4,4232	29,48
$\text{Fe}_{2,19}\text{N}$	2,7635	4,4204	29,24
$\text{Fe}_{2,23}\text{N}$	2,7581	4,4183	29,11
$\text{Fe}_{2,33}\text{N}$	2,7533	4,4156	28,99
$\text{Fe}_{2,38}\text{N}$	2,7491	4,4127	28,88
$\text{Fe}_{2,48}\text{N}$	2,7442	4,4025	28,71
$\text{Fe}_{2,56}\text{N}$	2,7392	4,4021	28,60
$\text{Fe}_{2,62}\text{N}$	2,7327	4,3963	28,43
$\text{Fe}_{2,65}\text{N}$	2,7305	4,3946	28,37
$\text{Fe}_{2,83}\text{N}$	2,7235	4,3883	28,19
$\text{Fe}_{2,85}\text{N}$	2,7227	4,3876	28,17

Tabela 1 – Propriedades cristalográficas da fase hexagonal Fe_xN [14].

2) Método da Absorção da Radiação:

Requer que se meça a intensidade de um pico de difração na mistura com relação ao mesmo pico no material padrão puro. Como os nitretos de ferro possuem densidades muito próximas pode-se inferir que os mesmos possuem coeficiente de absorção semelhantes e sendo assim, a intensidade do perfil depende da concentração da fase na amostra e isso permite a quantificação das fases pela medida da intensidade relativa dos picos.

$$\frac{I}{I_p} = \frac{(\mu/\rho)}{(\mu/\rho)_m} X \quad (2.1)$$

Onde: I_p é a intensidade de um dado pico da fase pura, em geral o mais intenso e bem resolvido;

I é a intensidade do pico correspondente na mistura;

X é o peso da fração da fase na mistura;

(μ/ρ) é o coeficiente de absorção de massa da fase;

$(\mu/\rho)_m$ é o coeficiente de absorção de massa da amostra inteira;

ρ é a densidade e μ é o coeficiente linear de absorção.

Esta técnica depende muito da preparação do padrão e procedimentos de operação que as vezes são difíceis de serem obtidos e executados. Deve-se salientar o cuidado com a espessura da camada da fase ϵ que normalmente aparece na superfície e como a radiação do cobre $K\alpha$ tem pequena penetração (em torno de $8\mu\text{m}$) pode-se obter resultados distorcidos indicando a existência da fase ϵ pura, quando na verdade temos uma camada de γ' próxima ao substrato de ferro. Utilizou-se neste trabalho a quantificação pela área do pico, ou seja a intensidade multiplicada pela largura de linha na metade do pico. Com isso é evitado um possível erro por alargamento desses picos. As áreas foram calculadas utilizando-se o programa APD [10].

d) Estudo da Textura nos Nitretos:

É relativamente fácil ter uma medida da média de orientação dos grãos em corpos policristalinos [15]. Métodos diretos de difração de raios-X podem ser usados para mapear a média de orientação dos grãos para indicar a orientação predominante ou mais provável. Orientação preferencial é comum em corpos policristalinos, por exemplo, orientação preferencial é estabelecida em processos de fundição ou em congelamento onde núcleos se alinham na direção do gradiente térmico na interface sólido líquido. Como as partículas de pós não são esféricas, os pós compactados exibem tipicamente uma orientação preferencial refletindo a forma de interação dos pós durante a compactação. Texturas de recristalização são observadas após tratamento térmico sugerindo a existência de relações complexas de orientação entre os grãos que deram origem e aqueles existentes atualmente. Virtualmente todos os corpos policristalinos exibem alguma textura e é maior a dificuldade para produzir um material sem textura. Orientações preferenciais podem alterar o comportamento das propriedades, porque os cristais são inerentemente anisotrópicos. A principal vantagem da medida quantitativa da textura cristalográficas é a probabilidade de prever o comportamento do material. O crescimento dos nitretos em planos preferenciais já está bem documentado [16], mas como foi introduzida uma modificação no processo, achou-se necessário o estudo da influência da polarização na formação de planos preferenciais durante a formação e crescimento de camadas de nitretos de ferro em processo de nitretação gasosa. Para medir-se a textura tomou-se a intensidade relativa de dois picos da amostra e pela comparação com os picos na fase pura do cartão JCPDS pode-se quantificar a textura. Este procedimento é descrito por Borges et al [12].

2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se um microscópio eletrônico marca PHILIPS modelo XL 30. Para uma melhor resolução utilizou-se uma energia de 20,00 keV, um aumento de 500 a 4000 vezes onde procurou-se verificar duas situações distintas: a primeira, concentrando-se em uma área significativa da amostra para se ter uma idéia geral da mesma e a outra concentrada no contorno de grão ou camada para verificar especificamente o que está ocorrendo nesses locais com as variações impostas no processo de nitretação. A microscopia eletrônica de varredura permite observar com mais detalhes os precipitados menores ou os nitretos tipo α'' [17]. Para grandes aumentos foi utilizado o detector de elétrons secundários, porém a imagem com os elétrons retroespalhados concede maior contraste e melhores detalhes da camada tratada, razão do seu uso neste trabalho em diversas ocasiões. Procurou-se ainda com a microscopia eletrônica de varredura estudar detalhes da camada composta como o surgimento de trincas a porosidade presente nas amostras.

2.4.5 Microanálise Por Energia Dispersiva

Utilizou-se a microsonda EDAX –EDS com 20,00 keV, para verificar a composição elementar da liga. É através da identificação dos raios X emitidos pela amostra quando da interação com o feixe eletrônico que é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro [17]. Essa detecção pode se dar tanto pela medida de sua energia, “Energy Dispersive Spectrometry” (EDS), como de seu comprimento de onda, “Wavelength Dispersive Spectrometry” (WDS). O EDS é o mais utilizado pela rapidez com que avalia os elementos presentes.

Como na detecção de elementos leves (caso do nitrogênio), o grau de dificuldade cresce muito, pois entre outras variáveis para a composição e definição do sinal está o número atômico do elemento e esse sinal fica mais definido quanto maior for seu número atômico, buscou-se calibrar o equipamento e após foram feitas determinações relativas do nitrogênio presente. O objetivo principal foi determinar se a composição da camada de nitretos ϵ -Fe_xN modificava a medida que se aproximava do substrato. Com o uso de padrões onde a composição química era conhecida, foram feitas determinações da quantidade de nitrogênio na amostra utilizando-se a microsonda. Para isso foram utilizadas amostras da fase ξ -Fe₂N que é paramagnética e a fase γ' . As duas possuem em comum uma estreita faixa de composição e assim foram tirados dois pontos, para a composição de Fe₂N e para Fe₄N. A medida com a microsonda forneceu resultados menores daqueles previstos no diagrama de fase. Foi feito também determinação do nitrogênio utilizando-se a fase ϵ -Fe_xN, esta é uma solução sólida, porém determinou-se através do parâmetro de rede (ver seção 2.4.3), a sua composição e assim obteve-se pontos intermediários na concentração. Para isso realizou-se difrações de raios-X e calculou-se os parâmetros de rede. A seguir com esses parâmetros e utilizando a Tabela 1, retirou-se a concentração na fase. Novamente os valores medidos pela microsonda são menores daqueles previstos. Na tabela (2) vê-se a concentração de nitrogênio detectado pela microsonda nos padrões.

Estequiometria Amostras	% N Teórico (peso) Fórmula mínima	% N Teórico (peso) Parâmetro de Rede [17]	% N (peso) Detectado
ξ -Fe ₂ N	11,11	-	8,81
γ' -Fe ₄ N	5,88	-	2,46
ϵ -Fe _x N (a)	-	8,71	6,66
ϵ -Fe _x N (b)	-	9,42	7,74

Tabela 2 : Valores da concentração de nitrogênio teóricos e medidos com a microsonda para calibração.

Na figura (2.6) tem-se esses valores colocados em função da concentração teórica e da concentração medida efetivamente pela microsonda. Observa-se um comportamento linear até a concentração em peso de nitrogênio de 9,4. Após é observado um decaimento no valor medido. Como foram utilizados dois métodos distintos para a determinação dos valores teóricos, há a possibilidade da diferença ser devido a esse fator. Essa figura representa a curva de calibração que será utilizada para as correções na concentração de nitrogênio das amostras.

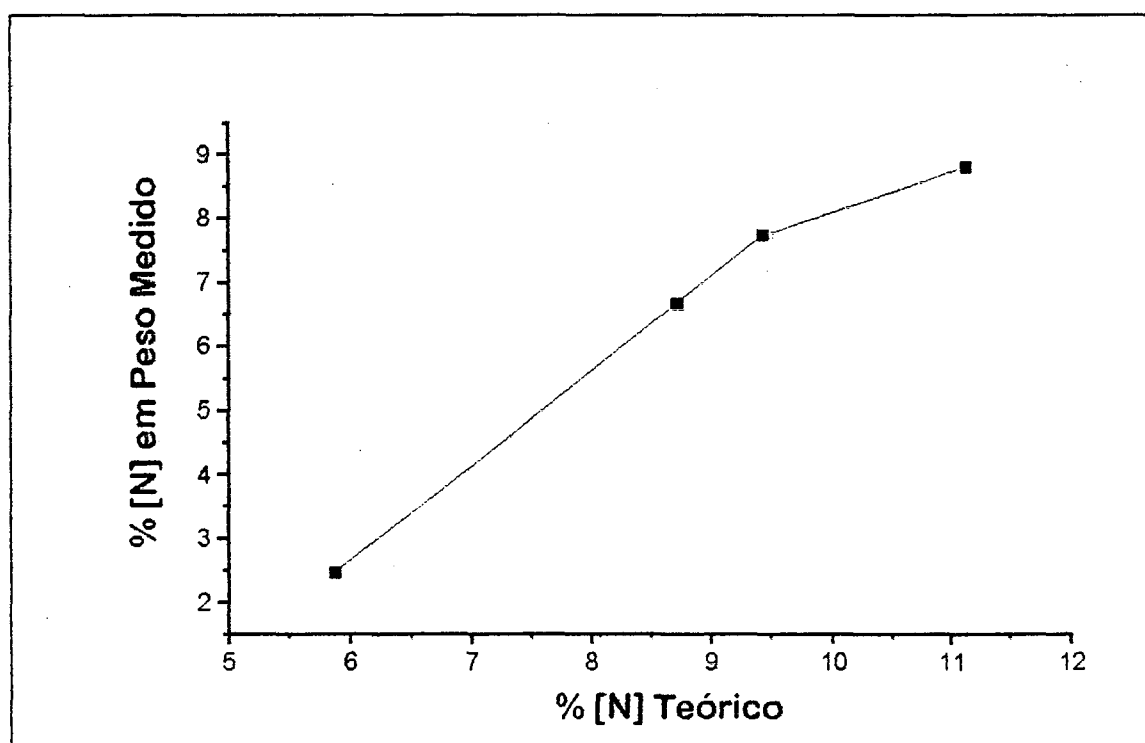


Figura 2.6 –Correlação dos valores do nitrogênio teoricamente existente nas amostras e o medido pela microsonda.

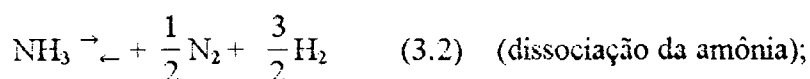
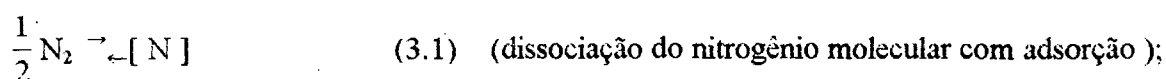
III-NITRETOS DE FERRO

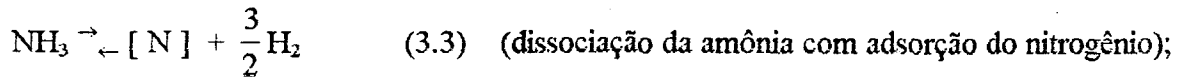
Introdução

Neste capítulo se fará uma revisão bibliográfica: - do diagrama de fases do sistema ferro-nitrogênio e das transformações de fases; - da cinética e sobre o equilíbrio químico dos nitretos de ferro em atmosfera de $\text{NH}_3 - \text{H}_2$; - da difusão do nitrogênio no ferro- α e nas duplas camadas de nitretos; - do crescimento das camadas com o tempo; - alguns tópicos sobre a energia de superfície.

3.1-Diagrama de Fases

Ao se analisar o diagrama de ferro-nitrogênio deve ser lembrado que o mesmo é estável somente em atmosfera de $\text{NH}_3\text{-H}_2$, ao ar as ligas ferro-nitrogênio são metaestáveis. O diagrama de fase normalmente traz as fases estáveis em função da temperatura e da composição à pressão constante. Ver Fig. (3.1). Tal situação representa o equilíbrio entre o ferro e um meio no qual varia muito o potencial químico do nitrogênio. Esse equilíbrio pode ocorrer somente na interface do ferro e do meio que o envolve. A nitretação de um sólido M (ferrita, austenita ou nitreto de ferro) pode ser concebida como sendo o resultado ocasionado pelo gás N_2 em contato com M sob uma certa pressão e temperatura. A nitretação em $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ pode ser vista como uma soma de reações [18]:





As reações formam N que poderá ser absorvido na superfície e difundir no material M.

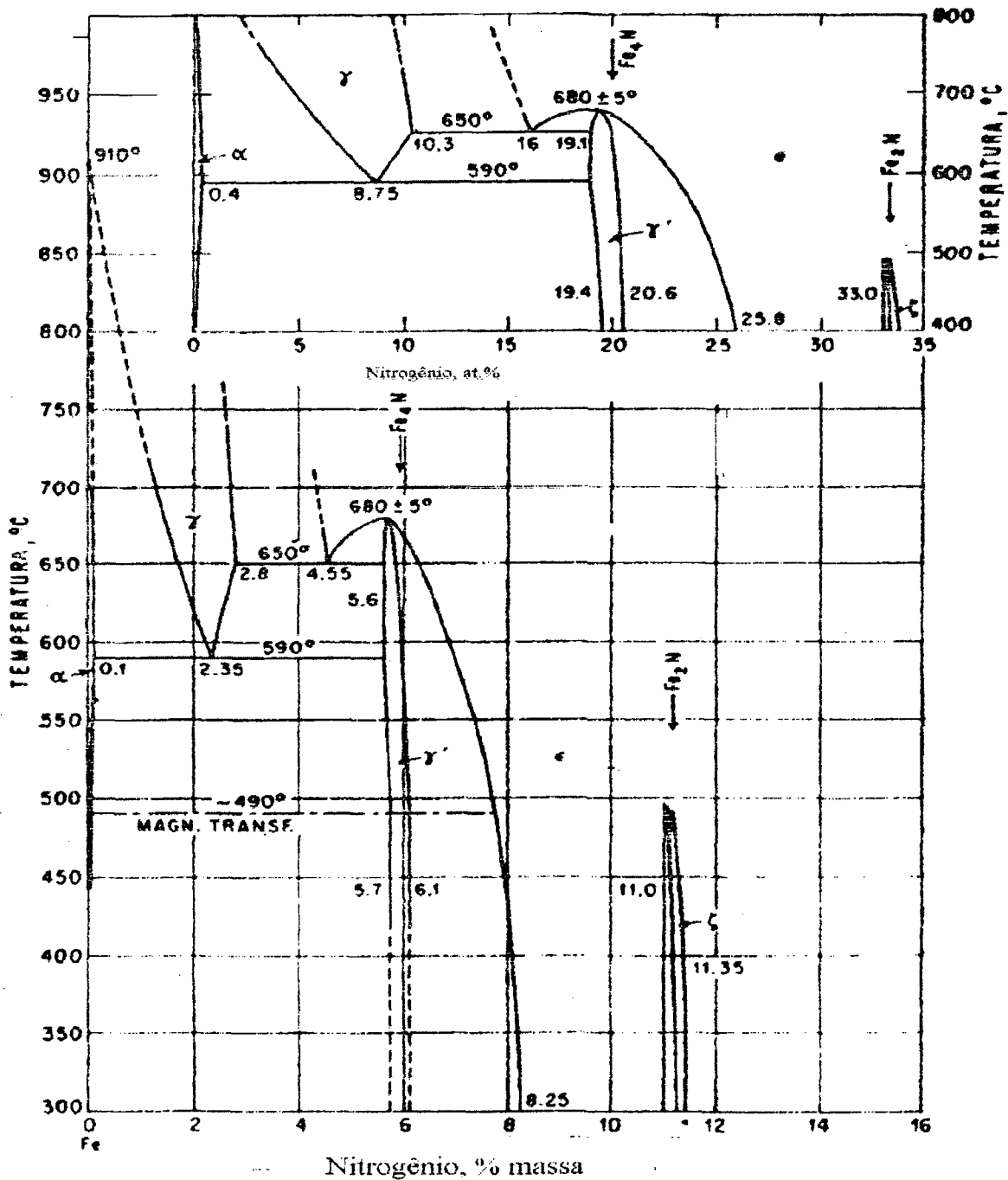
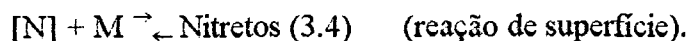


Figura 3.1 - Diagrama de fases do sistema Fe-N [19].

Ou seja :



onde $[N]$ representa o nitrogênio dissolvido em M. Na equação (3.3) assume-se que o equilíbrio foi estabelecido. A pressão do N_2 pode facilmente atingir a ordem de alguns giga Pascals para o equilíbrio entre o Fe e o $NH_3 - H_2$. Isso demonstra que os nitretos possuem uma grande tendência para se decomporem mesmo a pressão e temperatura ambiente.

3.2- Estrutura Cristalina do Nitretos de Ferro

Olhando o diagrama de fases, ver Fig. (3.1), pode-se observar três tipos de nitretos com estruturas tetragonal centrada $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$, do tipo cúbico de face centrada $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ e do tipo hexagonal compacta $\varepsilon\text{-Fe}_{3,2}\text{N}$.

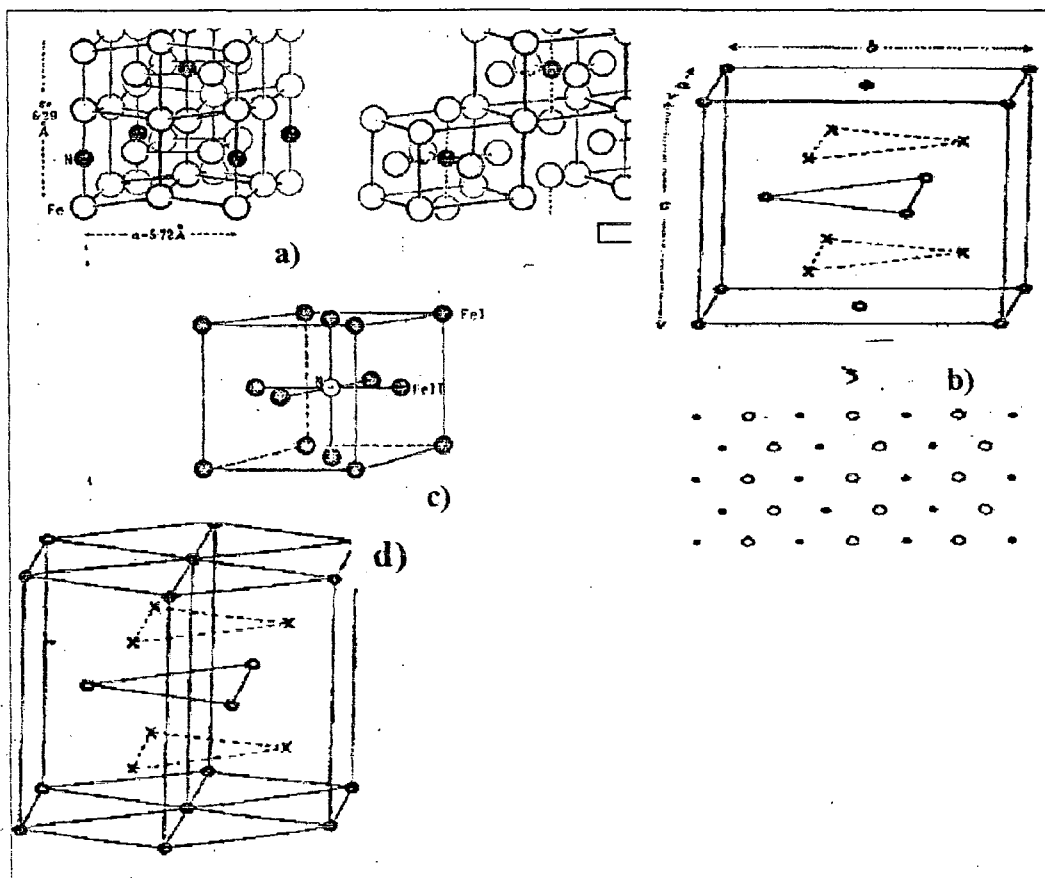


Figura 3.2- Estrutura cristalina dos nitretos de ferro: a) nitreto $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, b) nitreto $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$, c) nitreto $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, d) nitreto $\varepsilon\text{-Fe}_{3.2}\text{N}$ [20].

A Fig. (3.2) representa essas estruturas e ainda o $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, que não aparece no diagrama de fase. O sistema Fe-N é similar ao sistema Fe-C para as fases Fe - α (ferrita) e Fe - γ (austenita). A 592°C e 2,35% N o γ -Fe precipita para α -Fe e γ' -Fe₄N. Adicionando-se elementos de liga a temperatura de transformação α/γ' pode superar 630 °C. A 650°C temos mais um eutetóide $\varepsilon \rightarrow \gamma' + \gamma$.

Nos nitretos de ferro os átomos de ferro formam interstícios tetraédricos e octaédricos e os átomos de nitrogênio ocupam sempre os interstícios octaédricos em todas as estruturas metálicas dos nitretos, nunca os tetraédricos [3]. Na estrutura ccc os octaedros são distorcidos, enquanto que na cfc e hcp eles se apresentam na forma regular. Com a colocação de um átomo intersticial se recupera o ambiente do átomo metálico mas isso causa uma tensão anisotrópica muito grande nas vizinhanças da matriz, que por sua vez faz com que a solubilidade dos átomos intersticiais seja muito pequena.

3.2.1-A Nitro-Austenita γ

A estrutura da austenita é cúbica de face centrada. Os átomos de nitrogênio se encontram nos sítios octaédricos desta estrutura. A fase γ é isomorfa à austenita γ de Fe-C. A presença do nitrogênio no interstício da rede cristalina causa modificações nos parâmetros de rede em função da porcentagem atômica do nitrogênio. Como nos mostra a Fig. (3.1) a 592°C tem-se uma reação eutetóide do ferro γ resultando em ferro α e γ' -Fe₄N. A solubilidade do nitrogênio da fase γ varia de 0 a 10,3% atômico. Os nitretos que se formam a temperaturas superiores a 697°C só podem ser retidos a temperatura ambiente mediante a adição de um terceiro elemento que estabilizará a fase. Podem ser utilizados com esse intento o carbono, o manganês, o enxofre etc. A Fig. (3.3)

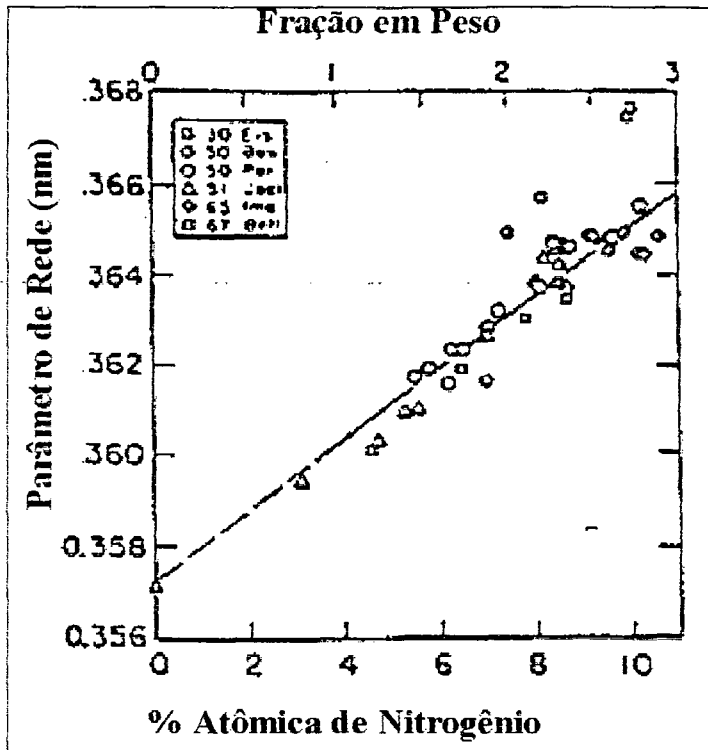


Figura 3.3- Parâmetro de rede da fase austenítica γ em função da concentração de nitrogênio [20].

representa a modificação no parâmetro de rede em função da porcentagem atômica do nitrogênio na N-austenita. A partir de dados bibliográficos Bell e Owen [21] relacionaram os parâmetros de rede a_γ a concentração de nitrogênio (XN) por:

$$a_\gamma = 3,564 + 0,0077 * XN (\text{\AA}) \quad (3.5)$$

O valor de a_γ é determinado por difração de raios x a partir das distâncias $d(111)$ e $d(200)$ para γ .

3.2.2 - A Martensita Bruta α'

A martensita bruta é uma solução sólida supersaturada em carbono ou nitrogênio dentro e fora do Fe- α . Quando temperada em nitrogênio líquido a solução sólida austenítica tem sua energia livre violentamente reduzida pela formação de martensita. A martensita é muito instável e pode evoluir por difusão. Esta difusão acontece mesmo em temperatura ambiente visto que é difusão intersticial.

A transformação de uma fase em outra ou mais fases podem se efetuar por diversos mecanismos : precipitação, transformação alotrópica, transformação eutetóide. A transformação para martensita é quase instantânea seguindo certas direções privilegiadas na fase inicial. Quando se afirma que é uma transformação sem difusão se subentende que durante essa transformação os movimentos atômicos individuais são inferiores a um espaço interatômico. Os parâmetros de rede medidos por difração de raio-x variam com a composição [20]:

$$a = 2,865 - 0,019 X_N \quad (3.6)$$

$$c = 2,868 - 0,024 X_N \quad (3.7)$$

Os átomos de nitrogênio em sítios intersticiais octaédricos dilatam a matriz e assim temos “c” maior que “a”.

Considerações Sobre Envelhecimento da Martensita FeN

Quando temperada a 77K é obtida a martensita desordenada (fase α') e a ferrita de nitrogênio (fase α). O envelhecimento de α' a 140 °C é acompanhado por um ordenamento e resulta em α'' em 4 horas. Pode-se resumir que o retorno ao equilíbrio de uma ferrita supersaturada em nitrogênio se realiza sob o mecanismo visto no diagrama 1:

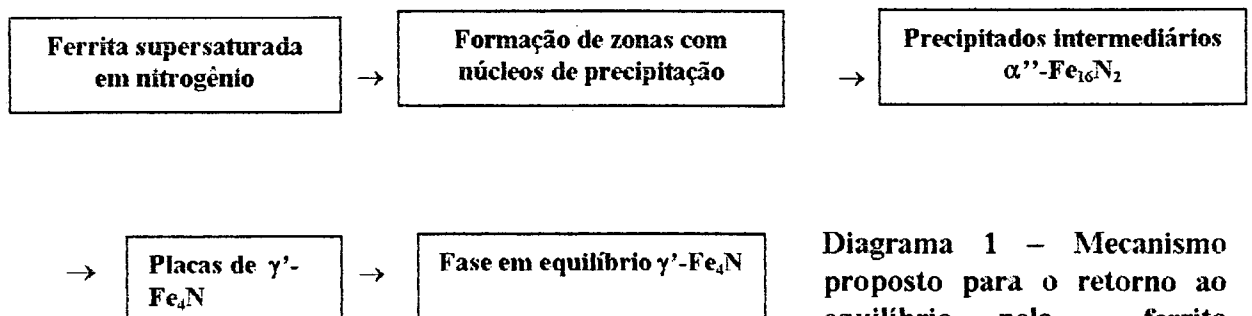


Diagrama 1 – Mecanismo proposto para o retorno ao equilíbrio pela ferrita supersaturada com nitrogênio [20].

3.2.3 - O Nitreto α''

Conforme se viu no item (3.2.2) podemos formar nitromartensita facilmente, bastando que se resfrie a nitroaustenita rapidamente. Se aquecida a temperatura acima de 200°C ela será transformada em γ' -Fe₄N e α -Fe, porém se o aquecimento for a temperaturas menores forma-se a fase metaestável α'' -Fe₁₆N₂. Com estrutura tetragonal de face centrada composta por oito unidades distorcidas e expandidas da estrutura original da martensita, esta fase possui malha com 16 átomos de Fe (na estrutura ideal) [22], ver Fig. (3.2). Os átomos de nitrogênio estão centrados em duas posições octaédricas intersticiais ordenadas com os seguintes parâmetros : $a = 0,572 \text{ nm}$ $c = 0,629 \text{ nm}$. É ferromagnética e possui anisotropia magnética uniaxial [20].

3.2.4 - Nitreto γ'

Possui estrutura ordenada cfc. A existência do nitreto γ' -Fe₄N enquanto um composto estequiométrico com estrutura ordenada é limitada a um domínio estreito de composição. De acordo com a medida de diversos autores [23] a composição se situa entre 19,6% a 19,95% atômico do N a 500°C. É a fase mais estável do diagrama ferro-nitrogênio, apresentando segundo Pascal [42] boa estabilidade até 640°C. Os átomos de N estão em sítios octaédricos. Tem 4 átomos de ferro em (0,0,0); ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0); ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) e (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) e um átomo de nitrogênio em ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Em 20% at de N ou 5,9% em peso, o parâmetro cristalino é 3,788 a 3,803Å.

Na análise utilizando raios-X o valor dos índices com o ângulo 2θ dos picos $K\alpha$ mais intensos utilizando o tubo de cobre estão na tabela (3).

No caso de substituição, o Fe-I é mais facilmente substituído do que o Fe-II [24].

TABELA 3

índices	2 θ Cu K α
(1 1 1)	41.23
(2 0 0)	47.98
(2 2 0)	70.20

Tabela 3 - Posição dos picos da fase γ' Fe₄N mais intensos em 2 θ .

3.2.5 -Nitreto ϵ - Fe_{2,3}N

É caracterizado por formar um arranjo hexagonal compacto dos átomos de ferro. Os átomos de nitrogênio ocupam planos localizados em $c/2$ e $3c/4$ e ocorre por preenchimento de vacâncias [25]. Tendo uma larga faixa estequiométrica que vai de Fe₂N (fase superior) até Fe₃N (fase inferior). O limite inferior modifica muito com a temperatura [3]. Como a composição tem influência sobre o parâmetro de rede, diversos autores elaboraram tabelas, pois trabalhando com uma estequiometria conhecida retiraram os parâmetros de rede, e com isso quantificaram a influência da concentração de nitrogênio e carbono nesta fase. Isso possibilita, a partir da difração de raios-X estimar a concentração de nitrogênio, ver item (2.4.3).

Para Fe₃N, segundo Jack [26] somente um terço dos interstícios são ocupados, de maneira que os interstícios acima e abaixo deste e os circunvizinhos no mesmo plano permanecerão desocupados dando uma seqüência do tipo AB para os planos de nitrogênio, ver Fig.(3.2). Os interstícios estão colocados exatamente acima e abaixo da camada de referência e podem ser imaginados como compondo uma rede hexagonal simples. Na estequiometria próxima a ϵ -Fe₃N temos segundo Jack [27] célula unitária com parâmetros $a' = a$ e $c' = c$. A solubilidade varia de 15 a 33% at de nitrogênio e a fase ϵ se encontra em equilíbrio com a fase γ . Essa coexistência é

produzida por temperaturas superiores a temperatura eutetóide de 650°C. Os principais picos de difração de raios-X são dados na tabela (4) para o cobre $K\alpha$:

TABELA 4

índices	2 θ Cu $K\alpha$
100	37,787
002	41,177
101	43,264
102	57,192

Tabela 4- Posição dos picos da fase ϵ -Fe_xN mais intensos em 2 θ [36].

3.2.6 -Nitreto ξ -Fe₂N

Possui célula ortorrômbica conforme mostrada na Fig.(3.2) e uma faixa estequiométrica bastante estreita (11,1 a 11,3)% em peso. As dimensões da célula para 11,1 % de nitrogênio é $a=2,763 \text{ \AA}$, $b= 4,827 \text{ \AA}$ e $c= 4,424 \text{ \AA}$. Os interstícios octaédricos são ocupados de modo que os átomos de nitrogênio terão um interstício desocupado acima e abaixo deles. Isso dá uma seqüência de átomos em camadas ABAB [3]. Bainbridge [28] demonstrou experimentalmente que até – 269C a fase ξ -Fe₂N permanece paramagnética.

Figueiredo[25] mostra que a 453 °C já se observa o início da transformação ξ/ϵ . As propriedades mecânicas desta fase estão aquém das demais fases de nitretos para a grande maioria das aplicações. Possui alta fragilidade, baixa aderência, não suporta aplicação de pressão e não tolera pequenas deformações plásticas. Figueiredo [25] demonstrou também que o átomo de nitrogênio se desloca dentro da rede de ferro pela aplicação de pressão. Durante a aplicação de pressão o grão vai quebrando, demonstrando com isso grande fragilidade.

3.3-Potencial de Nitretação e os Diagramas de Lehrer

O potencial de nitretação (r_N) em atmosfera de NH_3 é dado pela razão das pressões parciais

da amônia e do hidrogênio. Assim:
$$r_N = - \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \quad (3.8)$$

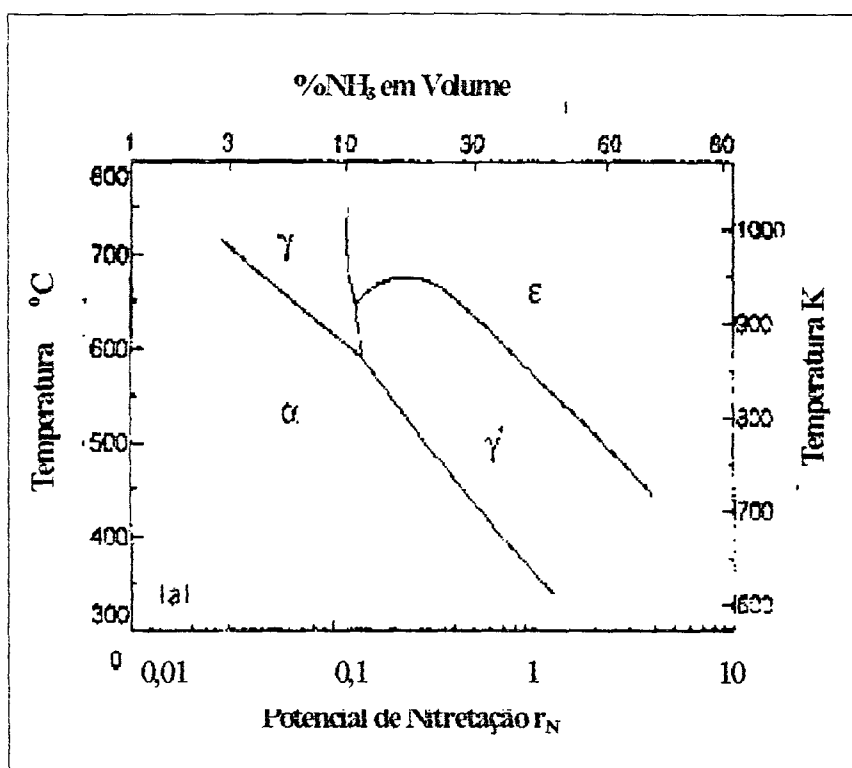


Figura 3.4 - Diagrama de Lehrer; Formação de diferentes fases variando a temperatura e o potencial de nitretação [18].

O equilíbrio termodinâmico entre o Fe e a mistura $NH_3 - H_2$ requer que o potencial químico do nitrogênio presente na mistura gasosa e no metal sejam iguais. A atividade e potencial químico do nitrogênio são governados pelo potencial de nitretação (r_N)

independente da pressão total da mistura gasosa $NH_3 - H_2$.

Os campos para o sistema

Fe-N podem ser apresentados além do já usual diagrama de fase Fe - N também pelo diagrama T - r_N . Isso é possível nos chamados diagrama de Lehrer ver Fig. (3.4). Nos limites de fases do diagrama as atividades do nitrogênio são iguais e as fases sólidas estão em equilíbrio. A dependência da atividade do nitrogênio na composição é diferente para cada fase Fe-N. A variação da atividade química frente a temperatura pode ser visualizada na Fig.(3.5). Esse relacionamento pode ser derivado frente a isothermas de absorção que retratam a relação em temperatura constante, entre o potencial de nitretação e o conteúdo de nitrogênio. As expressões

analíticas para os dados das isotermas de absorção para α -Fe, γ' -Fe₄N_{1-x} e ϵ -Fe₂N que prevêem as relações entre a fração atômica do nitrogênio dissolvido (na superfície) [N] e o potencial de nitretação r_N são apresentados por Mittermeijer e outros [18]. Para temperaturas relativamente altas o estado estacionário e o equilíbrio termodinâmico ocorre além de uma certa quantidade crítica de nitrogênio dissolvido na fase ϵ na interface sólido/gás. Tais estados estacionários ocorrem com um grande acréscimo de temperatura para um pequeno acréscimo na quantidade de nitrogênio dissolvido.

3.4 - Equilíbrio Local

O diagrama de fase pode ser concebido como um meio possuindo especificamente potencial químico de nitrogênio, que é equivalente ao equilíbrio do gás N₂ com uma pressão muito alta. Tal equilíbrio só poderá ocorrer na interface do estado sólido com o meio, em uma mistura de NH₃ - H₂. A tendência da formação de N₂ aumenta com a atividade do nitrogênio nas fases de Fe-N.

Se a recombinação dos átomos de nitrogênio para formar o N₂ no interior do

substrato for muito mais lenta do

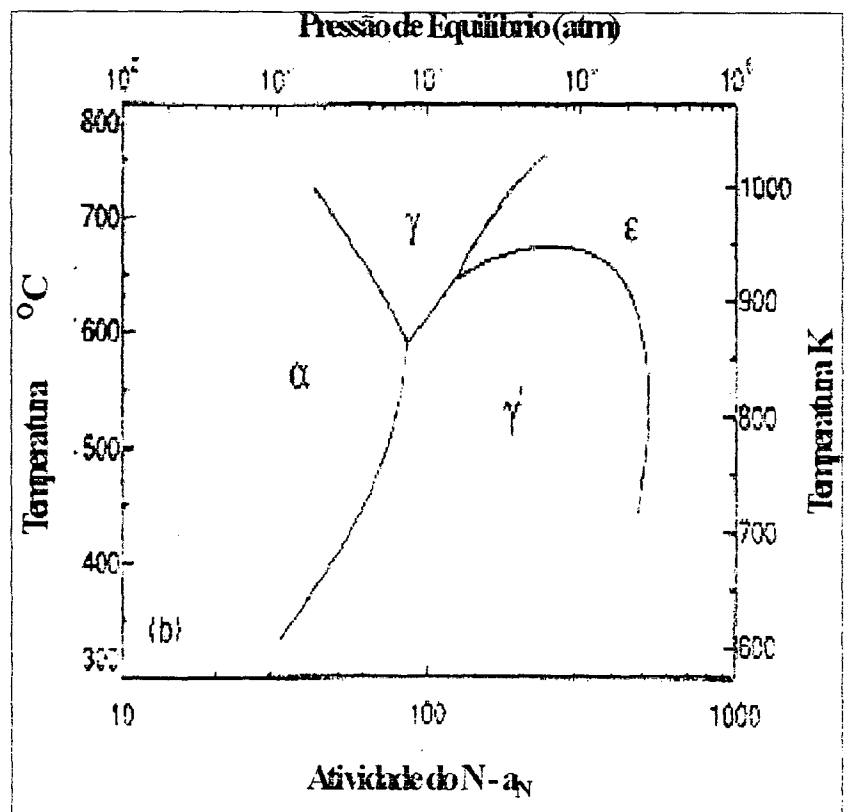


Figura 3.5 – Variação da atividade química frente a temperatura [18].

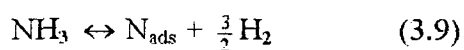
que do gradiente de difusão do potencial químico, uma estrutura de camadas de Fe - N pode ser desenvolvida. Partindo da superfície, a ordem das fases decai com o decréscimo do potencial químico do nitrogênio e com o aumento da distância da superfície de acordo com o diagrama de fases do Fe - N. Quando se tem iguais condições em ambos os lados da interface de duas camadas adjacentes e a composição permanecer constante sob certas condições de equilíbrio concordando com o sistema Fe - N metaestável então essa situação é definida como equilíbrio local [18].

3.5-Estado Estacionário

No equilíbrio a pressão atmosférica e em temperaturas próximas a 600K a dissociação do NH_3 na mistura $\text{NH}_3 - \text{H}_2$ é quase completa. Ver Fig. (3.6). Com essa situação a nitretação da peça fica quase impossível. A cinética da dissociação da amônia na fase gasosa é relativamente lenta, mas sofre um aumento da taxa com a presença de ferro no interior do reator. Com uma taxa suficientemente alta para o fluxo de gás, pode-se prevenir de maneira efetiva a dissociação do NH_3 e assim permite realizar o controle de um potencial de nitretação pré - definido.

3.6-Interface Gás/Sólido

Na superfície da amostra os fragmentos de NH_3 são absorvidos e dissociados e a seguir o hidrogênio é removido deixando o nitrogênio adsorvido N_{ads} .



Os átomos de nitrogênio podem ficar dissolvidos dentro da amostra sólida e são aqui denominados por [N].



Ou podem se recombinar na superfície retornando a nitrogênio molecular e serem desorvidos.

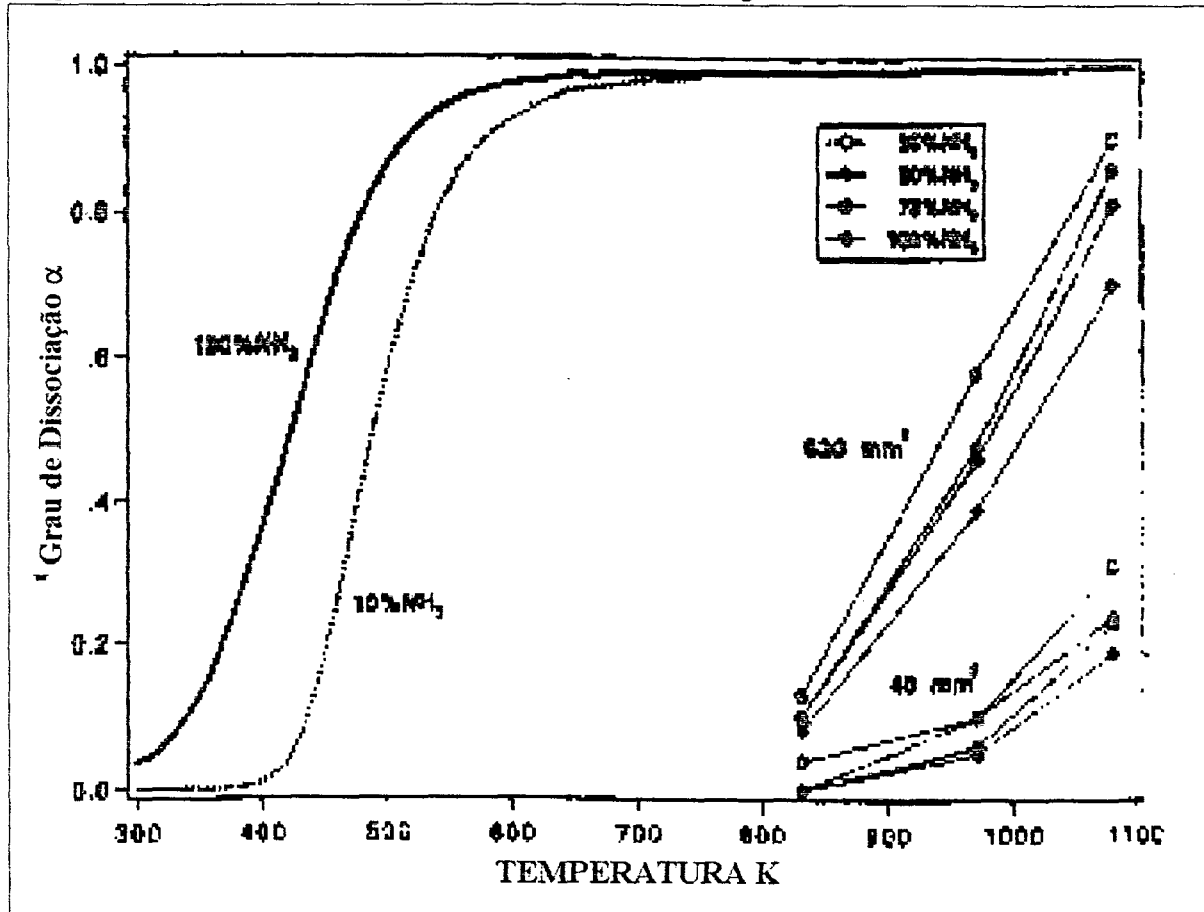
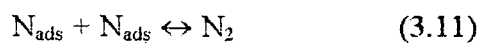


Figura 3.6- Grau de dissociação da amônia em função da temperatura [18].



Se somente a dissolução do nitrogênio dentro da amostra ocorrer, realizando o equilíbrio de acordo com a equação (3.3) implicará que o potencial químico do nitrogênio na superfície da amostra será igual ao potencial químico do nitrogênio ajustado na fase gasosa. Se o nitrogênio removido da superfície por difusão para dentro da amostra é negligenciável, o estado estacionário é estabelecido na superfície. Este estado estacionário é caracterizado por taxas iguais de absorção

de nitrogênio eq. (3.9) e de desorção do nitrogênio eq. (3.11) enquanto que a equação de equilíbrio (3.10) é estabelecida, ver Fig. (3.7). Obviamente o correspondente conteúdo de nitrogênio na superfície da amostra é menor do que aquele aplicado ao equilíbrio.

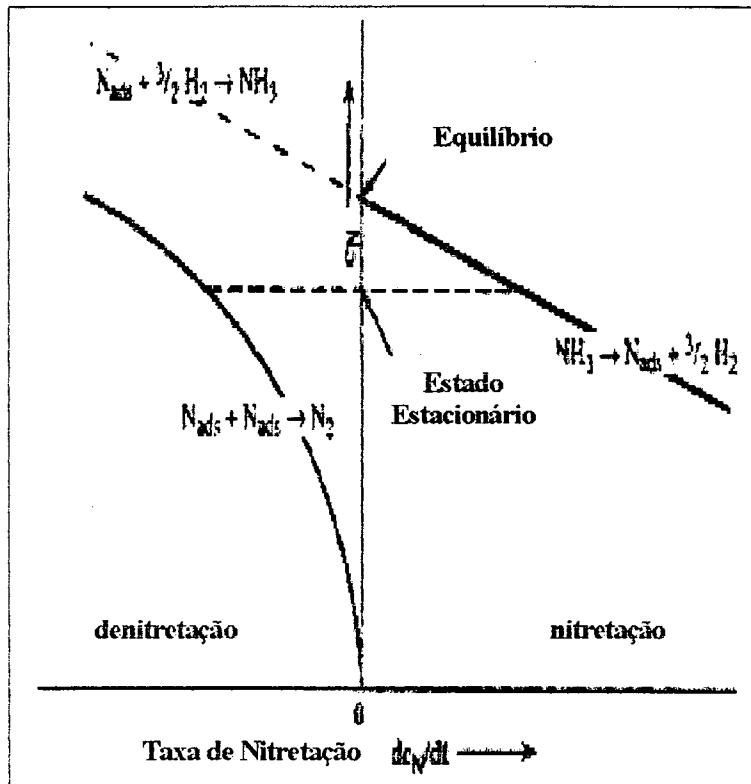


Figura 3.7 – Desenho esquemático da concentração do nitrogênio dissolvido N na superfície C_N plotado contra taxa de nitrogênio tomado dC_N/dt para a nitretação na mistura gasosa NH_3-H_2 e o gás N_2 .

A tendência de recombinação dos átomos de nitrogênio absorvidos para formarem gás N_2 torna-se maior com o aumento do número de átomos de nitrogênio absorvido e com o aumento da temperatura, implicando que o desvio do conteúdo estacionário de nitrogênio dissolvido frente o valor de equilíbrio é maior para

altos potenciais de nitretação e para altas temperaturas. Como consequência, para temperaturas

em que a desorção de N_2 têm um papel significativo, a absorção de nitrogênio não pertence ao estado de equilíbrio mas ao estado estacionário.

3.7 – Difusão

Frente a uma perspectiva atômica, a difusão é justamente a mudança de um átomo de um sítio para outro da mesma rede. Em muitas reações e processos que são importantes no tratamento de materiais a transferência de massa para dentro de um sólido específico ocorre através da

difusão. Se fará aqui uma revisão para o modelo de difusão na bicamada ϵ/γ' de Mittemeijer e Somers [18, 30].

3.7.1-Difusão Intersticial:

É a migração de uma posição intersticial para uma outra posição intersticial vazia. É o mecanismo para a interdifusão de impurezas como o hidrogênio, oxigênio, carbono e o nitrogênio, que são átomos pequenos o suficiente para ocuparem as posições intersticiais. Difusão é um processo dependente do tempo; e no sentido macroscópico, é a quantidade de um elemento que é transportado dentro do outro em função do tempo[29]. Frequentemente é necessário o conhecimento da forma e da rapidez com que ocorre a difusão , ou seja , a taxa de transferência de massa. Essa taxa é frequentemente expressa como fluxo de difusão (J), definida como a massa ou o número de átomos M difundidos através de uma área perpendicular ao fluxo por unidade de tempo.

Assim:

$$J = \frac{M}{At} \quad (3.12)$$

Onde:

A = área da seção transversal;

t = tempo

ou

$$dJ = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (3.13) \quad (\text{kg/m}^2\text{-s}) \text{ ou } (\text{átomos} / \text{m}^2 - \text{s})$$

Ainda

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.14) \text{ a constante de proporcionalidade } D \text{ é chamada de coeficiente de}$$

difusão cujas unidades são m^2/s .

Observa-se que o fluxo de difusão e o gradiente de concentração num ponto particular do sólido se modificam com o tempo e com o acúmulo líquido da espécie difundida.

$$\text{Assim:} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.15)$$

$$\text{logo} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.16)$$

Diversos modelos são propostos para a solução da equação, diferenciando entre eles o rigor com que são impostas as condições de contorno que normalmente partem de condições termodinâmicas. A solução desta expressão (concentração em termos de posição e tempo) é possível com condições de contorno específicas.

- 1) – Antes da difusão os átomos de soluto existentes na amostra estão uniformemente distribuídos com concentração C_o ;
- 2) – O valor de x na superfície é zero e aumenta com a distância dentro do sólido;
- 3) – O tempo é zero antes do processo difusivo começar.

$$\text{Assim :} \quad \text{Para } t = 0 \Rightarrow C = C_o \text{ em } 0 \leq X \leq \infty \quad (3.17)$$

$$t > 0 \Rightarrow C = C_s \text{ em } X = 0 \quad (3.18)$$

$$C = C_o \text{ em } X = \infty \quad (3.19)$$

Onde : C = concentração; C_o = concentração inicial; C_s = concentração superficial.

Aplicando essas condições de contorno chegamos a solução da equação diferencial:

$$\frac{Cx - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3.20)$$

C_X é a concentração na profundidade X . Na nitretação gasosa podemos subdividir o processo de nitretação em três passos sob o enfoque da difusão:

- a)- difusão da amônia na superfície do ferro;
- b)- dissociação da amônia na superfície do ferro;
- c)- difusão do nitrogênio dentro da amostra do ferro.

Se a formação do N_2 na superfície for negligenciável o fluxo de átomos de N que chegam ($J_{NS/\alpha}^\alpha$) vem da diferença entre as reações positivas e inversa correspondente a equação (3.2).

Assim:

$$J_{NS/\alpha}^\alpha = K (C_{N,Eq}^\alpha - C_{N,S/\alpha}^\alpha) \quad (3.21)$$

onde $J_{NS/\alpha}^\alpha$ é o fluxos de átomos que chegam; K é a constante da taxa de reação e $C_{N,Eq}^\alpha$ é a concentração do nitrogênio no fe- α se o equilíbrio local (superfície) com a fase gasosa é estabelecido. $C_{N,S/\alpha}^\alpha$ é a concentração atual do nitrogênio na superfície.

$$\text{onde} \quad K = K_o P_{H_2} e^{-Q_1/RT} \quad (3.22)$$

Para temperaturas na faixa de 490 a 650 °C e pressão entre 0,7 atm $\leq P_{H_2} \leq 1$ atm.

$K_o = 9.1 * 10^{-4}$ (m/s/atm); P_{H_2} = pressão parcial do hidrogênio (atm); $Q_1 = 64220$ (J/mol) (energia de ativação); R = constante dos gases (J/mol/K) e T = temperatura absoluta (K).

$$C_{N,Eq}^\alpha = \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}} C_o e^{-Q_2/RT} \quad (3.23)$$

onde P_{NH_3} = pressão parcial da amônia (atm); $C_o = 1,1 * 10^8$ (atm^{1/2} * mol/m³) e $Q_2 = 74550$ J/mol).

O coeficiente de difusão D do nitrogênio no α -Fe é dado por

$$D_N^\alpha = D_o e^{-Q_3/RT} \quad (3.24)$$

onde $D_o = 6,6 * 10^{-7}$ (m²/s) e $Q_3 = 77900$ (J/mol).

A concentração do nitrogênio no α -Fe em equilíbrio com o nitreto γ' -Fe₄N

$$C_{N,S/\gamma}^{\alpha} = C_1 e^{-Q_4/RT} \quad (3.25)$$

onde $C_1 = 12,3\%$ em peso e $Q_4 = 34720$ (J/mol).

3.7.2 - Zona de Difusão e Cinética de Crescimento

O coeficiente de difusão $D_N^{(\alpha)}$ em função da temperatura foi estimado com dados de [30] e são colocados na tabela [5].

TABELA 5

FASE	$\ln D_N^{\phi*}$
α -Fe	$-\frac{0,9979}{T} - 4,485 \cdot 10^{-4} + \frac{14}{T^2}$
γ' -Fe ₄ N _{1-x}	$-\frac{91,4 \cdot 10^3}{RT} - 21,7$
ϵ -Fe ₂ N _{1-z}	$\frac{119 \cdot 10^3}{RT} - 16,4$

Tabela 5 - Coeficientes de difusão em $m^2 s^{-1}$ para as fases Fe-N [18].

Apresenta-se aqui uma solução mais elaborada cujos detalhes podem ser encontrados na literatura [31] sendo que as diferenças entre as equações (3.25) e (3.26) são decorrentes do método utilizado para a solução da equação(3.16); a solução apresentada na eq. (3.25) é obtida pela solução através da relação de integrais; a solução apresentada na eq. (3.26) é obtida pelo método das séries. Se a concentração de nitrogênio $C_{N,S/\alpha}^{\alpha}$ é mantida constante na superfície a solução analítica seguinte aplica-se para a concentração $C_{N,(x,t)}^{\alpha}$ na profundidade x e tempo t .

$$C_{N,(x,t)}^{\alpha} = C_{N,S/\alpha}^{\alpha} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} * \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_N^{\alpha} t}{4L^2} \right] \cos \left[\frac{(2n+1)\pi x}{2L} \right] \right\} \quad (3.26)$$

$C_{N,(x,t)}^{\alpha}$ = concentração do nitrogênio no α -Fe variável com a profundidade e o tempo; L = espessura da amostra; t = tempo; $C_{N,S/\alpha}^{\alpha}$ = concentração na superfície da amostra.; x = profundidade.

3.7.3 -Cinética de Crescimento da Camada Composta

a)-Crescimento da Monocamada γ' - Fe_4N_{1-x}

A camada composta consiste nas fases de nitretos de ferro γ' - Fe_4N_{1-x} adjacente ao substrato e ε - Fe_2N_{1-z} adjacente a superfície desde que o potencial de nitretação seja alto o suficiente para promover essa formação. Somers [32], assume que a concentração da superfície é constante durante a nitretação e a concentração frente a profundidade, linear na camada γ' . Essas suposições podem ser justificadas em um estágio pequeno de nitretação [33]. O modelo mostra que a espessura de camada ζ da monocamada γ' , para o caso onde o fluxo de nitrogênio vindo da interface γ'/α dentro do substrato (substrato saturado) ou onde o fluxo é constante, é dependente do tempo t de acordo com:

$$\zeta^2 = 2 K_{\gamma'} t + C \quad (3.27)$$

onde

$$K_{\gamma'} = \frac{C_{N,S/\gamma'}^{(\gamma')} - C_{N,\gamma'/\alpha}^{(\gamma')}}{\frac{1}{2} [C_{N,S/\gamma'}^{(\gamma')} + C_{N,\gamma'/\alpha}^{(\gamma')}] - C_{N,\gamma'/\alpha}^{\alpha}} < D_N^{(\gamma')} > \quad (3.28)$$

onde: ς = espessura de camada; $C_{N,\gamma'/\alpha}^{(\gamma')}$ = concentração na fase γ' na interface γ'/α ; $C_{N,S/\alpha}^{(\gamma')}$ = concentração na fase γ' na interface S/α ; $C_{N,\gamma'/\alpha}^{(\alpha)}$ = concentração na fase α na interface γ'/α .

Um modelo alternativo consiste na avaliação do crescimento cinético da camada γ' usando dados da literatura [32] para o cálculo do fator termodinâmico e a concentração de equilíbrio local na superfície e na interface das camadas γ' e substrato α . Como resultado da dependência da temperatura o coeficiente de difusão do N na γ' -Fe₄N_{1-x} será obtido por:

$$\ln D_N^{(\gamma')*} = -\frac{91,4 \cdot 10^3}{RT} - 21,7 \quad (3.29)$$

onde $D_N^{(\gamma')*}$ é dado em m² s⁻¹ e R é a constante dos gases em KJ mol⁻¹ K⁻¹ e T dado em graus Kelvin. Os mesmos dados experimentais foram avaliados pelo modelo encontrado em [34] e é citado em [18], aplicando menos rigor na termodinâmica resulta na equação:

$$\ln D_N^{(\gamma')*} = -\frac{88,3 \cdot 10^3}{RT} - 22,0 \quad (3.30)$$

b) - ϵ - Fe₂N_{1-z}/ γ' -Fe₄N_{1-x} Crescimento de Dupla Camada

Tomando as concentrações de equilíbrio local para a composição de ambos os lados da interface camada/substrato, o seguinte balanço de massa por unidade de área deve ser considerado:

primeiro na interface ϵ/γ' :

$$(C_{N,\epsilon/\gamma'}^{(\epsilon)} - C_{N,\epsilon/\gamma'}^{(\gamma')}) d\varsigma = (J_N^{(\epsilon)}|_{x=\xi} - J_N^{(\gamma')}|_{x=\xi}) dt = \left[\left(-D_N^{(\epsilon)} \frac{\partial C_N^{(\epsilon)}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\xi} - \left(-D_N^{(\gamma')} \frac{\partial C_N^{(\gamma')}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\xi} \right] dt \quad (3.31 \text{ a})$$

e segundo na interface γ'/α :

$$(C_{N,\gamma'/\alpha}^{(\gamma')} - C_{N,\gamma'/\alpha}^{(\alpha)})d\xi = (J_N^{(\gamma')}|_{x=\xi} - J_N^{(\alpha)}|_{x=\xi})dt = \left[\left(-D_N^{(\gamma')} \frac{\partial C_N^{(\gamma')}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\xi} - \left(-D_N^{(\alpha)} \frac{\partial C_N^{(\alpha)}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\xi} \right] dt$$

(3.31 b)

A dependência parabólica com o tempo da espessura ζ na subcamada ε e a espessura $\zeta - \zeta$ da subcamada γ' , correspondente a solução do conjunto de equações diferenciais nas eq. 3.31a e 3.31b para um fluxo constante partindo da interface γ'/α é dada por:

$$\zeta = 2At^{1/2} \quad \text{e} \quad \zeta - \zeta = 2Bt^{1/2} \quad (3.32)$$

onde A e B são constantes do crescimento parabólico.

As mais recentes sistematizações nas pesquisas para o crescimento da dupla camada ε/γ' na faixa de temperatura de 773 a 823 K indicam que:

- 1) Um perfil de concentração linear do nitrogênio com a profundidade pode ser assumido para a subcamada ε ;
- 2) Na interface ε/γ' a composição esta em boa concordância com o equilíbrio local e de acordo com aquelas obtidas no diagrama Fe-N;
- 3) A concentração de nitrogênio na superfície não é prescrita pelo potencial de nitretação e a isoterma de absorção é depende do tempo de nitretação.

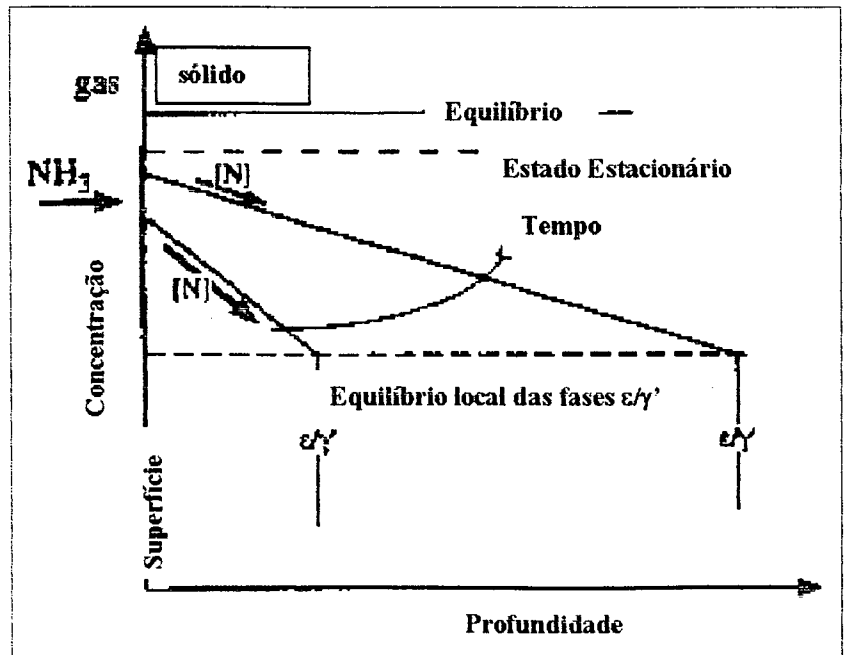


Figura 3.8- Representação esquemática da evolução do perfil de composição - profundidade na subcamada ε durante o crescimento da camada composta ε/γ' [18].

A discrepância com o assumido no modelo (concentração superficial constante) e o mencionado em (3) possui sérias implicações para a aplicabilidade. O conteúdo de nitrogênio na superfície do nitreto ε após sua nucleação depende do balanço de fluxos competitivos de nitrogênio fornecido e removido da superfície por difusão inversa e seu aumento com o tempo de nitretação ver Fig. (3.8). Se sob contínua nitretação o equilíbrio local na superfície não pode ser atingido devido a combinação dos átomos de nitrogênio absorvidos para formar moléculas de gás, mas o estado estacionário pode eventualmente se desenvolver. Mittemeijer [18] com experimentos em crescimento de duplas camadas realizados em três temperaturas na faixa dos 733 a 823 K e para 4 potenciais de nitretação por temperatura, nos traz um coeficiente de difusão $D_N^{(\varepsilon)}$ dado por:

$$\ln D_N^{(\varepsilon)} = -\frac{119 \cdot 10^3}{RT} - 16,4 \quad (3.33)$$

Nota-se que o resultado da eq. (3.33) somente providencia uma descrição consistente do crescimento da dupla camada ε/γ' quando usada em combinação com as equações (3.31 a) e (3.31 b), com dados obtidos em [18] e os coeficientes de difusão para o α -Fe e para a γ' -Fe₄N_{1-x} dados na tabela [5]. O presente valor para a energia de ativação da migração do N na fase ε é $Q_N^{(\varepsilon)} = (119 \text{ kJ mol}^{-1})$, foi calculado frente a dependência da temperatura do próprio coeficiente de difusão do nitrogênio na fase ε , isso é 30% mais alto do que a energia de ativação para a migração do nitrogênio na fase γ' que frente a eq. (21) ou a tabela [5] : $Q_N^{(\varepsilon)} = 91,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.8 - Energia Potencial de Superfícies (EPS)

Aqui será descrito sucintamente as interações de uma molécula diatômica com um sólido possuindo um único tipo de átomo. Para isso realizou-se um pequeno resumo do que Szekely [35] coloca para situações que podem ser comparadas àquelas encontradas neste trabalho.

Quando uma molécula vem se aproximando de uma superfície, estando ela ainda longe da mesma a interação molécula – superfície é por atração de van der Waals, do tipo:

$$V_{LR}(X, r, \{Y_i\}) = -C_3/Z^3 \quad (3.34)$$

onde

V_{LR} = Força atrativa de van der Waals; r = distância entre a molécula e o sólido;

X = Coordenadas de posição dos átomos do gás; Y = Coordenadas de posição dos átomos do sólido; C_3 = constante que depende da polarizibilidade da molécula e da resposta eletrônica do sólido; e Z é a distância medida a partir do plano da superfície.

Com o decréscimo de Z o termo repulsivo vindo do princípio de exclusão de Pauli operando entre os elétrons do sólido e da molécula carrega a forma:

$$V(X, r, \{Y_i\}) = V_{SR}(X, r, \{Y_i\}) - C_3/Z^3 \quad (3.35)$$

Para um sistema não reativo V_{SR} é em geral fortemente dependente da orientação da molécula, mas fracamente dependente do comprimento de ligação r e da posição dos átomos do sólido. A representação completa da energia potencial de superfície de uma molécula (AB) com o sólido S, $V_{AB,S}$ é dado por $V + V_{AB(r)}$ onde o último é a interação com a molécula isolada. O efeito do deslocamento do átomo do sólido em V_{SR} é tipicamente repulsivo na separação de cada átomo de gás e cada átomo do sólido próximo. Por causa da fraca dependência de V ou r , a variação do comprimento da ligação $r^{(et)}$ na representação completa de AB-S a EPS aumenta a energia sem

levar em conta a distância da molécula da superfície, contribuindo muito pouco ao acoplamento de r e X .

Para um sistema reativo outros efeitos ocorrem, quando Z decresce, o nível de afinidade da molécula sente uma carga-imagem do tipo atração, conduzindo a uma mudança de energia dada por

$$E_a(Z) = E_a(\infty) - 1/4Z. \quad (3.36)$$

Para pequenos Z o nível de afinidade consegue saltar sobre o nível de Fermi do sólido e do orbital molecular preenchido. Se este orbital é um anti-ligante então a ligação molecular pode ser fraca o suficiente para o rompimento, desse modo contribuindo para a quimiossorção dissociativa. O

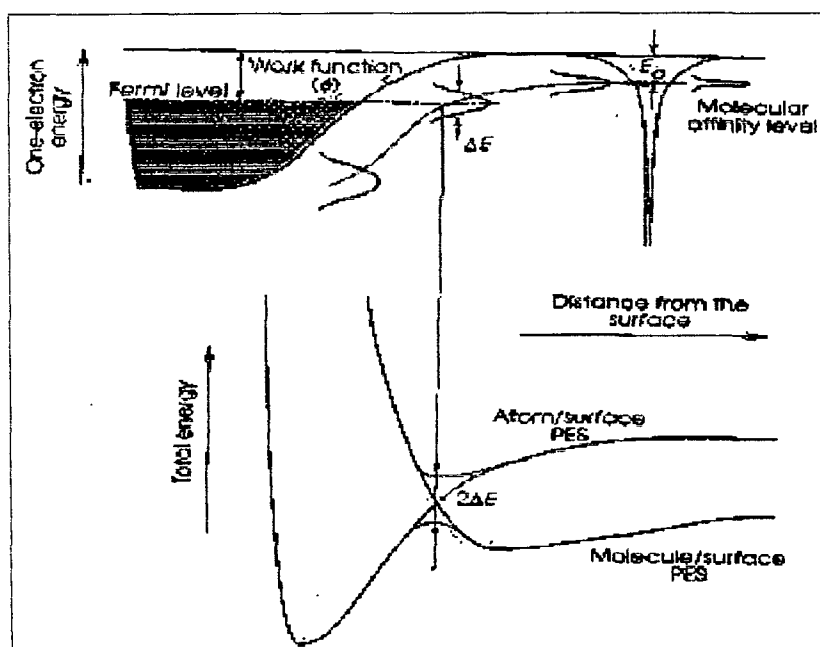


Figura 3.9 -A representação de um elétron e a correspondente curva de energia total para uma molécula diatômica que se aproxima da superfície do metal. A orientação da molécula é assumida fixa, e a abscissa mede a distância de um plano imaginário à superfície. A curva diabática molecular é para o estado eletrônico onde o nível de afinidade está sempre vazio. Para grande separação gás – superfície agem as interações atrativas fracas de van der Waals; mas próximo sente uma forte força repulsiva. A curva atômica representa a interação dos fragmentos moleculares dissociados e o conhecido potencial de quimiossorção.[35]

preenchimento de um nível anti-ligante leva a um aumento no comprimento da ligação e assim a EPS irá mostrar uma forte dependência sobre “ r ” com pequeno Z . A barreira para a dissociação resulta quando a repulsão de Pauli aumenta mais

rapidamente que o decréscimo de E_a .

A seguir apresenta-se uma série de características gerais para a EPS para a situação que consideramos inicialmente:

– a fraca quimiossorção para longas distâncias da superfície ($Z \approx 7$ raio de Bohr) com $r \approx r^{(eq)}$;

- a barreira para a quimiosorção molecular junto a superfície com ($Z \approx 5$ raio de Bohr);
- a forte ligação para a quimiosorção molecular para distâncias muito próximas da superfície com ($Z \approx 3.5$ raio de Bohr), com $r \geq r^{(eq)}$;
- a barreira para a quimiosorção dissociativa muito próxima a superfície ($Z \approx 3$ raio de Bohr) com $r > r^{(eq)}$;
- a forte ligação atômica na quimiosorção a distâncias ainda mais próximas da superfície com ($Z \approx 2,25$ raio de Bohr) com $r \gg r^{(eq)}$.

Deve-se salientar que nem todos os sistemas possuirão todas essas características.

Considerando-se a Fig. [3.9] que ilustra esquematicamente a dissociação da molécula na superfície. A ligação pode ser descrita por dois estados diabáticos simples, o molecular e o atômico. Longe da superfície o nível de afinidade molecular é superior ao nível de Fermi, conforme foi abordado no item anterior e somente uma fraca força de dispersão é experimentada. Próximo a superfície o nível de afinidade é mais fraco em energia e alargado (aparece em frente a imagem da interação e está parcialmente ocupado). Ver Fig. (3.9). Nesta região a afinidade dos níveis de Fermi estão degenerando através dos dois estados diabáticos isto é, onde os efeitos não adiabáticos são maximizados. A força para desintegrar a molécula é relacionada diretamente à largura da afinidade da ressonância molecular que para o caso do H_2 é a simples presença do metal, algo semelhante a 1 eV.

Quando se polariza a amostra acredita-se que se esteja modificando o nível de Fermi, razão do maior ou menor rendimento na reação.

IV - Resultados e Discussão

Introdução:

Visando a abordagem dos parâmetros que influenciam a nitretação gasosa fez-se a seguinte divisão geral:

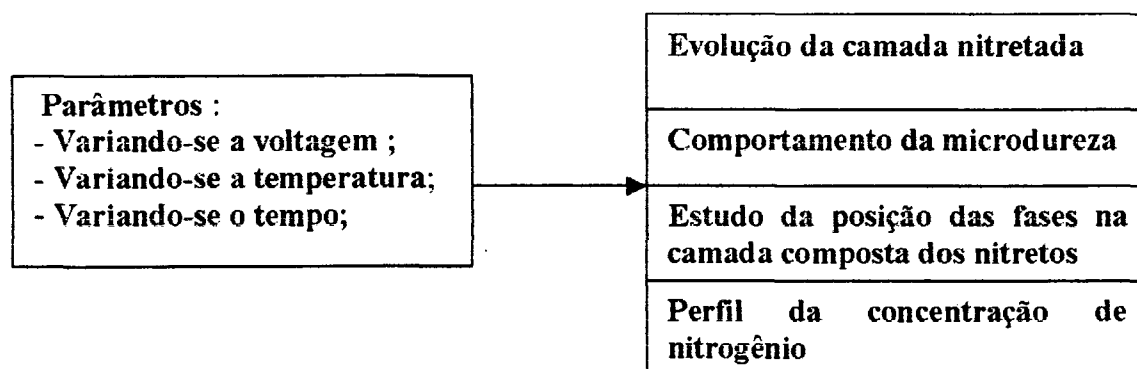


Diagrama 2 – Esquema utilizado para apresentação dos resultados

4.1 – Polarização positiva

4.1.1-Influência da Variação da Voltagem Sobre a Espessura da Camada Branca

Nitretou-se por duas horas em atmosfera de amônia a 520 °C e variou-se o potencial positivo de 0 a 60V. A espessura da camada branca possui um comportamento complexo quando se analisa em função do potencial aplicado; tem um ponto de máximo em torno de 1,5V e um ponto de mínimo ao redor de 10V, ver Fig. (4.1). A polarização da amostra interfere no processo, levando a uma maior ou menor facilidade na interação entre os níveis eletrônicos do fragmento NH_x^* e os átomos do metal. Observando-se as difrações de raios-X, ver Fig. (4.2),

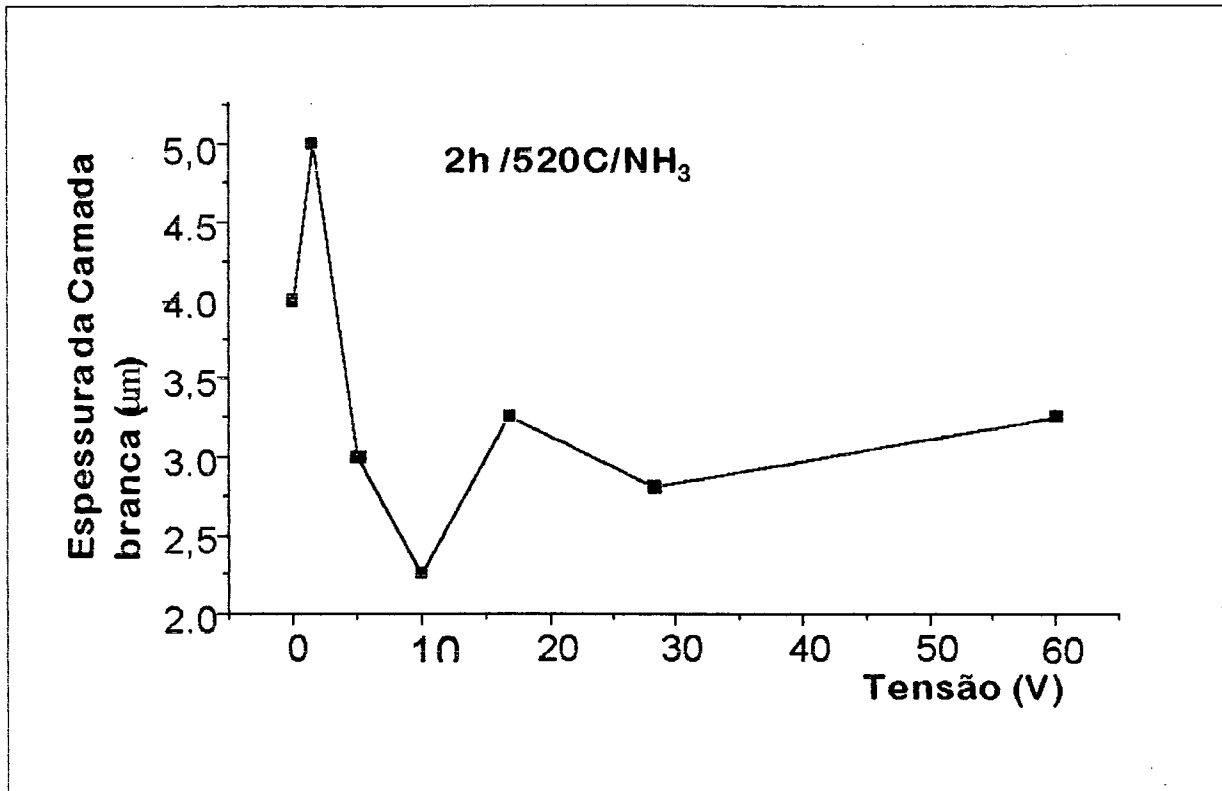


Figura 4.1 - Variação da espessura da camada branca com a aplicação de potencial positivo em amostras nitretadas por 2h a 520°C em atmosfera de amônia.

se pode verificar que as áreas dos picos das fases ϵ e γ' variam com a voltagem aplicada. Como as espessuras das camadas são menores que $5\mu\text{m}$ o feixe dos raios-X atinge o substrato. Deve ser observado que nesta situação não é a variação na espessura total da camada que causa essas modificações das áreas, visto que, se considerado o pico (200) da fase γ' pode-se observar que em 5V ele é mais intenso, mas a menor espessura de camada não está na amostra com aplicação de 5V mas naquela com aplicação de 10V. Dessa maneira acredita-se que a aplicação de diferentes potenciais estaria influenciando no equilíbrio entre as fases ϵ/γ' . Embora faz-se necessário testes complementares, pode-se inferir que com determinada voltagem, se tem uma melhor condição superficial, (energia potencial de superfície), para formar preferencialmente uma camada de nitretos. Pode-se ainda controlar espessura de camada e ter ganhos significativos no rendimento colocando uma fonte de tensão contínua durante o processo de nitretação gasosa.

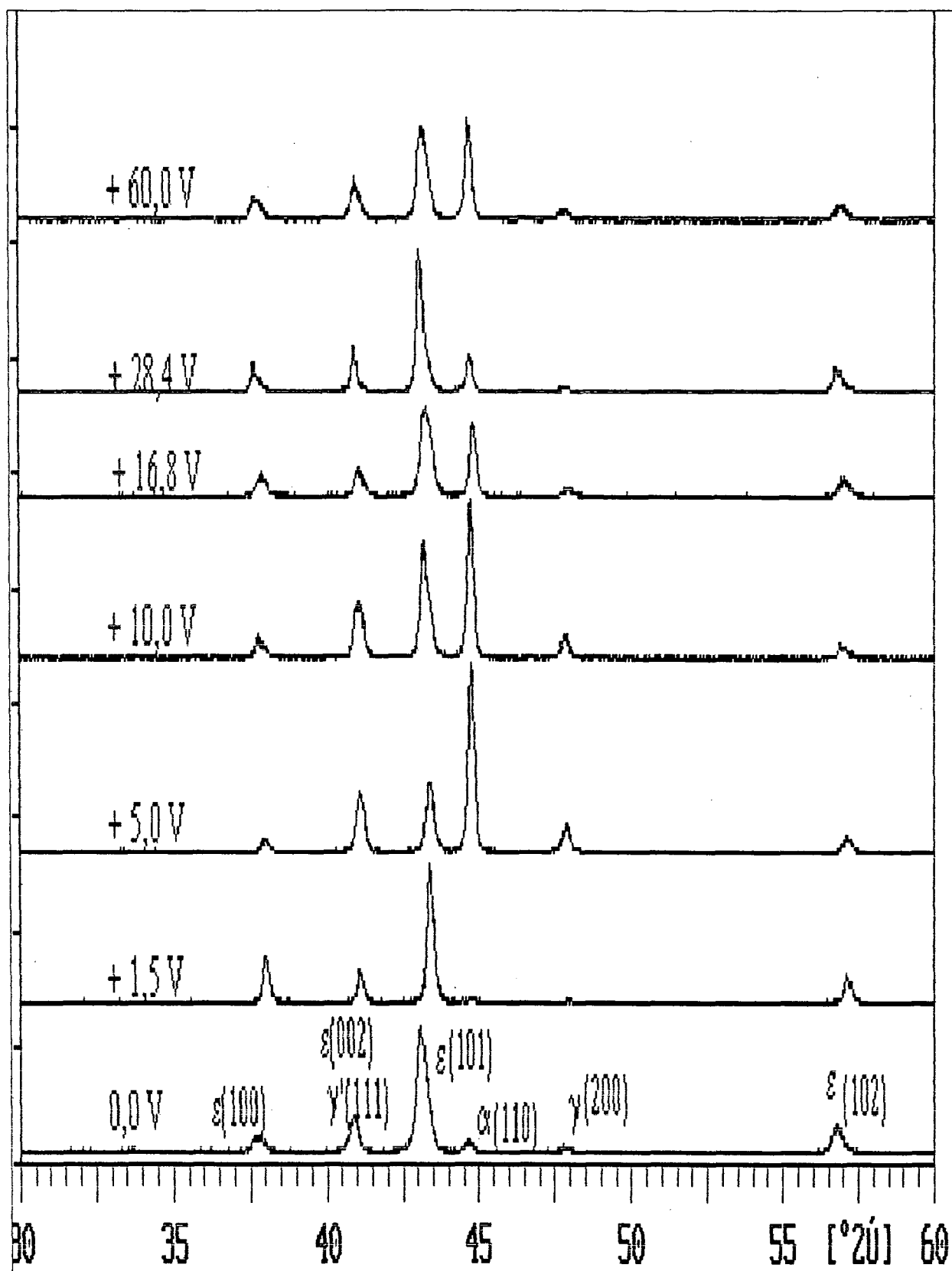


Figura 4.2 - difratogramas de raio x de amostras nitretadas por 2h a 520 °C e polarizadas com diferentes potenciais positivos.

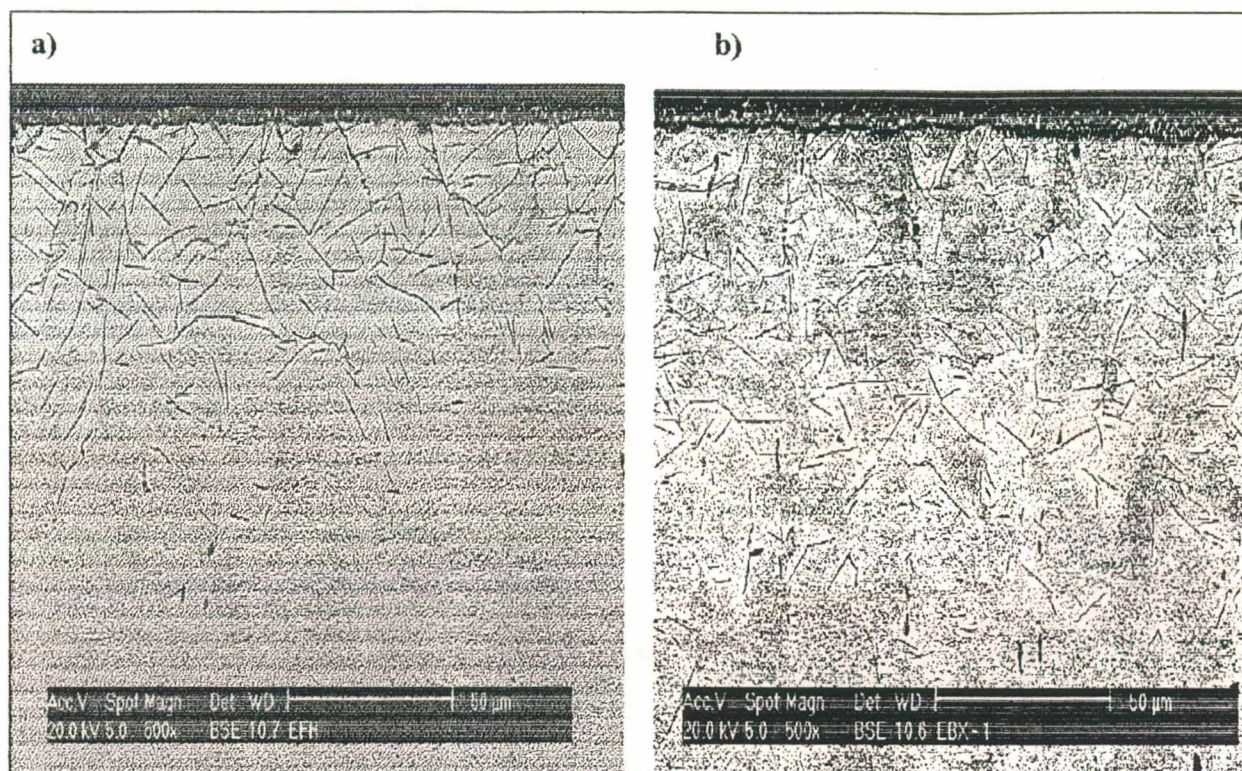


Figura 4.3 - Amostras nitretadas por 2h em NH_3 a 520 °C. a) sem polarização; b) polarizada com 1,5V.

Foi utilizada a microscopia eletrônica para se estudar também possíveis diferenças no substrato e conforme pode ser visualizado na Fig. (4.3) tem-se efetivamente diferenças quanto a quantidade e o tipo de nitretos precipitados no interior da amostra. Na amostra sem polarização mostrada na Fig. (4.3 a) , pode-se verificar que logo após a camada branca tem-se “agulhas” que são características dos nitretos γ' - Fe_4N e a seguir uma grande quantidade de precipitados que são reportados na literatura como sendo nitretos α'' - Fe_{16}N_2 [20, 7, 38]. O mesmo não se verifica na figura (4.3 b), onde são vistos principalmente os nitretos γ' precipitados em grande quantidade e poucos precipitados α'' . O comportamento do perfil da microdureza individual não sofreu significativa alteração quando se variou o potencial, ver na Fig. (4.4).

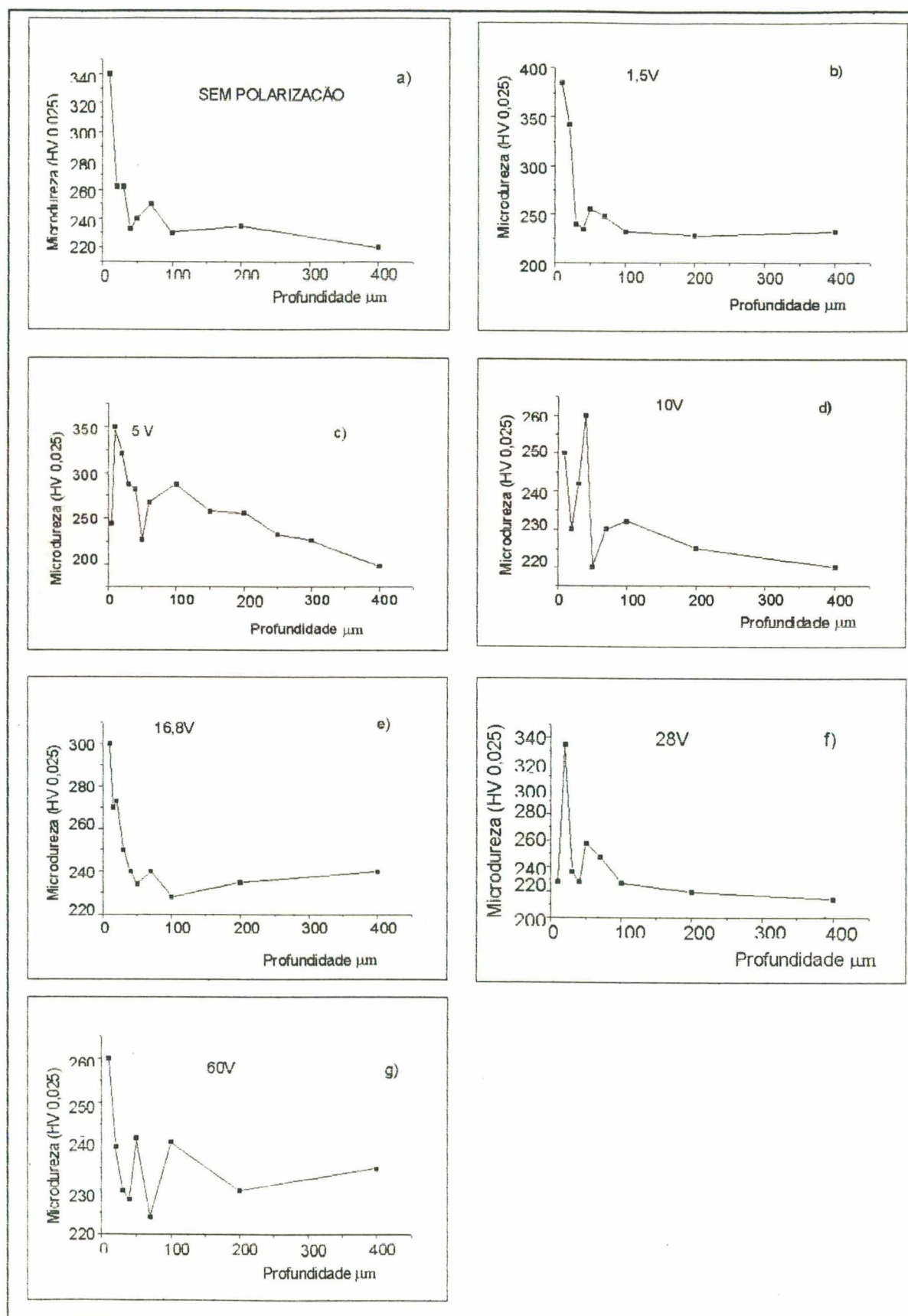


Figura 4.4 - Perfil de microdureza para amostras nitretadas por 2h a 520°C em NH_3 com variação de potencial.

4.2 - Polarização Negativa

Fez-se uso do potencial negativo para averiguar se traria alguma diferença sobre o processo quando comparado com aplicação de potencial positivo ou sem a aplicação de potencial durante a nitretação gasosa. Como pode ser observado na Fig. (4.5) a espessura da camada branca com o potencial aplicado

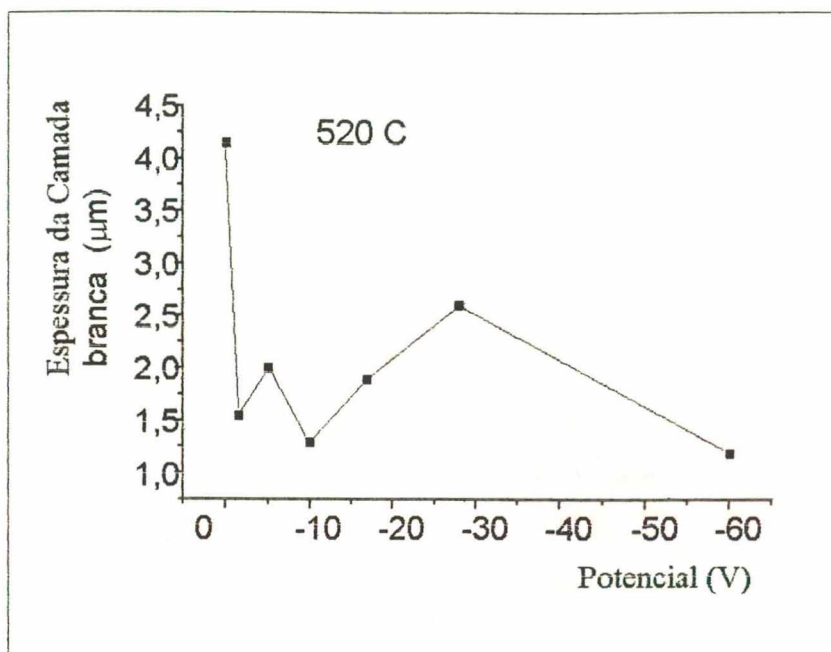


Figura 4.5 - Variação da espessura de camada com a aplicação de potencial negativo.

varia e contrariamente a aplicação do potencial positivo aqui há uma diminuição na espessura da camada em relação àquela sem a aplicação de potencial em toda a faixa varrida. Com a polarização negativa também se verifica um crescimento complexo da camada branca em função da voltagem aplicada. Na Fig. (4.6) observa-se na série de difratogramas de raios-X que há mudanças na relação das fases ϵ/γ' presentes com a modificação dos potenciais. Para isso deve ser observado o pico $\gamma(200)$, onde se verifica que o mesmo modifica sua intensidade com diferentes potenciais aplicados e que esta mudança não é somente função da espessura da camada. Se for tomado o pico $\epsilon(100)$ pode-se observar que o mesmo modifica o seu comportamento passando por um mínimo em -10V tendo um máximo em $-16,8\text{ V}$ e depois mantém-se aproximadamente estável em função do aumento em módulo da voltagem. A mudança na área dos picos de difração são função da textura apresentada pelas amostras. Pode ser concluído que assim como existem ganhos com aplicação de potenciais positivos o.

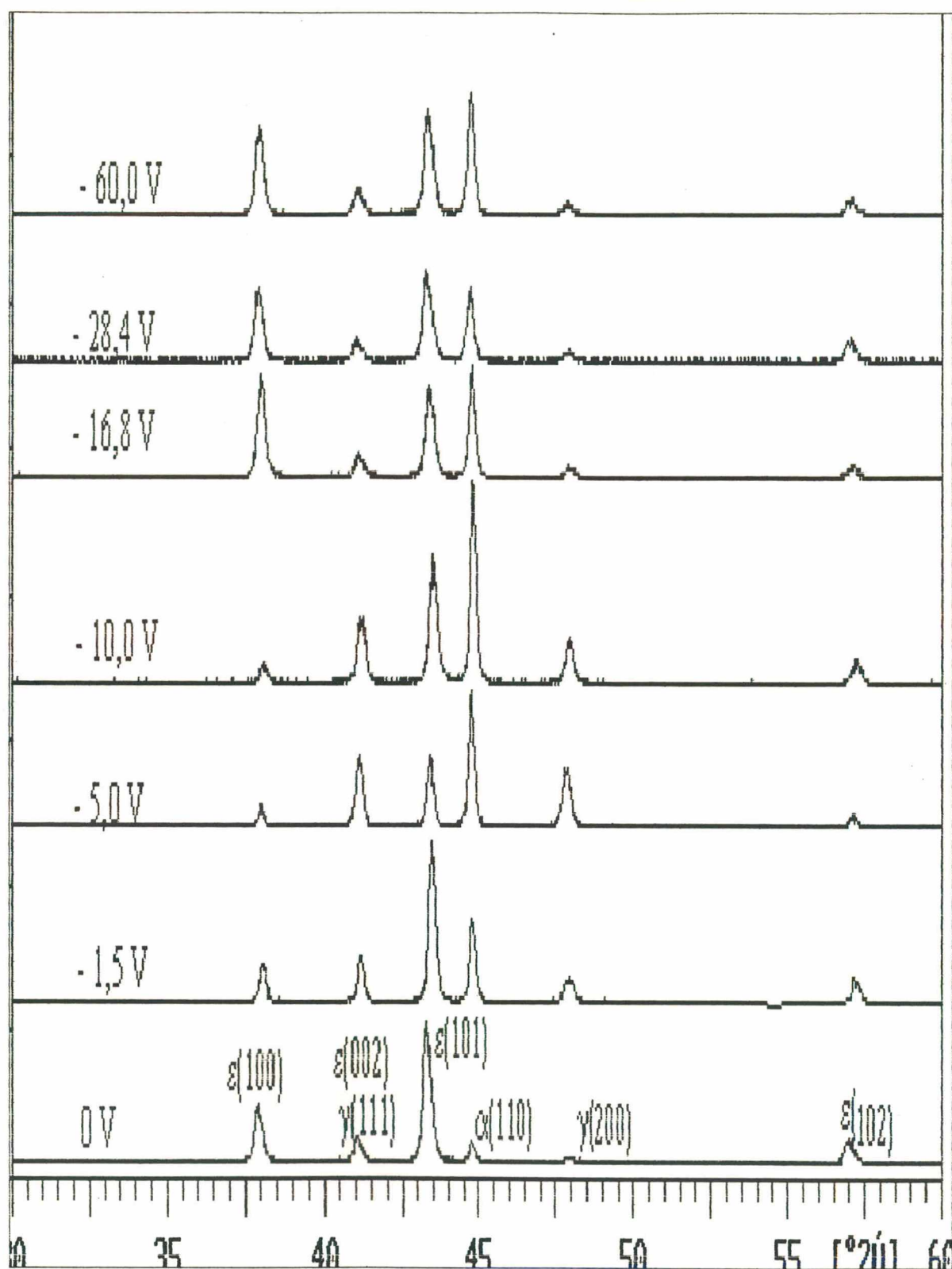


Figura 4.6 - Série de difratogramas de raios-X realizados em amostras nitretadas a 520 °C com aplicação de diferentes potenciais negativos.

potencial negativo age sobre a reação desfavorecendo-a quando considerada a espessura da camada .

4.3 – Variação da Camada em Função da Temperatura

Para averiguar se havia influência da polarização na amostra com a variação da temperatura quanto a espessura de camada, trabalhou-se com amostra polarizada e sem polarizar. O tempo de nitretação foi de 5h em atmosfera de NH_3 na faixa compreendida entre 510 °C a 670 °C. A comparação realizada para as espessuras das camadas entre os processos estão na Fig.(4.7). O primeiro conjunto foi obtido pela nitretação de amônia normal (polarização zero – pontos

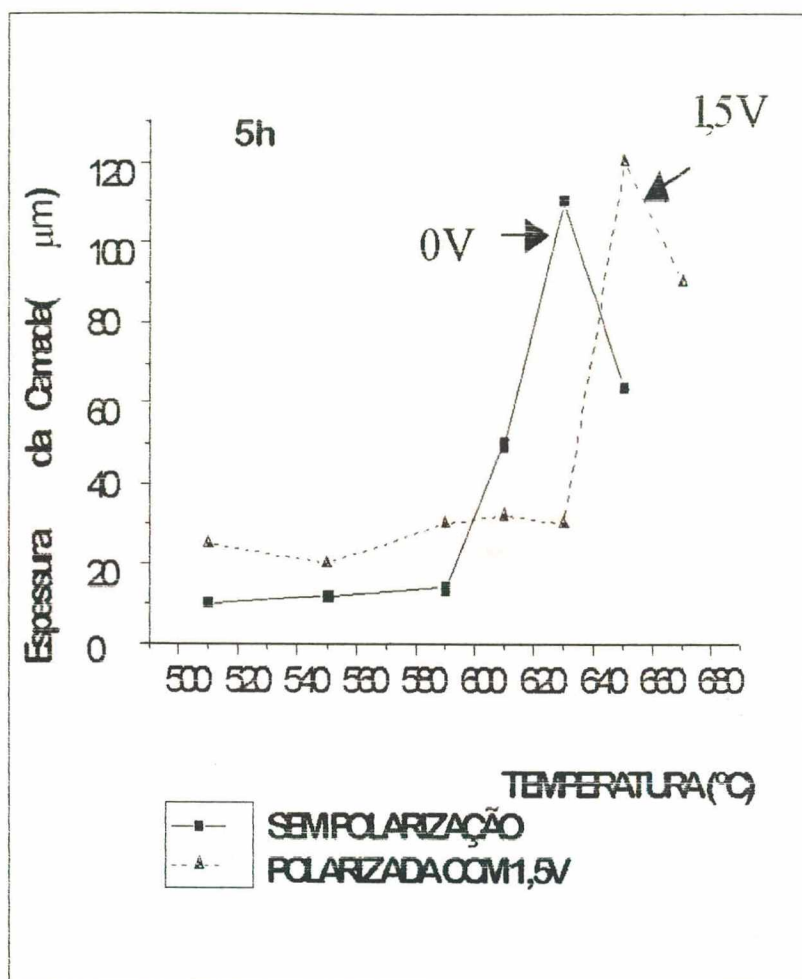


Figura 4.7 - Gráfico da espessura da camada branca em função da temperatura, em amostras nitretadas por 5h com e sem polarização.

ligados pela linha contínua); o segundo conjunto (pontos ligados pela linha tracejada) foi obtido nas mesmas condições do anterior, porém, com uma ddp de 1,5 V aplicada na amostra durante todo o tratamento. A polarização por +1,5 V produziu um razoável aumento (25%) no rendimento da camada e também aumentou de 630 °C para 650 °C a temperatura para a qual começa ocorrer a diminuição da espessura de camada. A diminuição da camada após uma certa temperatura está relacionada com a meta-estabilidade dos nitretos e significa dizer que a partir da

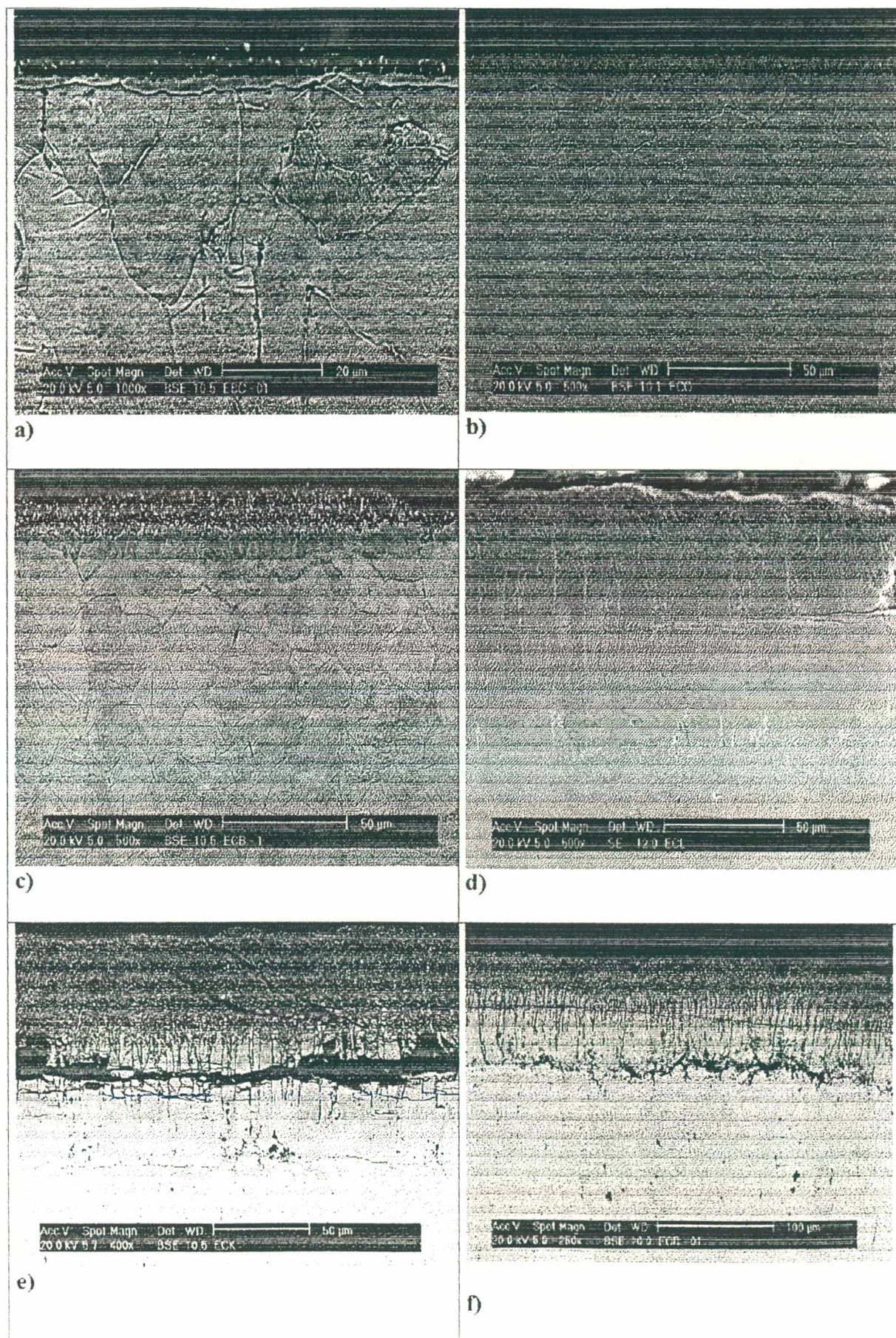


Figura 4.8— Amostras polarizadas com 1.5V, nitretadas por 5h em NH_3 , com variação da temperatura. a)

temperatura de máximo a velocidade de decomposição das fases de nitretos é maior do que a velocidade de sua formação. Com o aumento da temperatura vai ocorrendo uma perda gradativa de nitrogênio das fases nitretos. Este nitrogênio liberado da decomposição dos nitretos, em parte volta para a fase sólida (aumentando a zona de difusão) e em parte volta para a atmosfera influenciando as concentrações de equilíbrio dos fragmentos radicalares que serão arrastados pelo fluxo. Com o aumento ainda maior da temperatura esse empobrecimento tenderá à conversão total dos nitretos em α -Fe. Os resultados iniciais de um estudo térmico dos nitretos

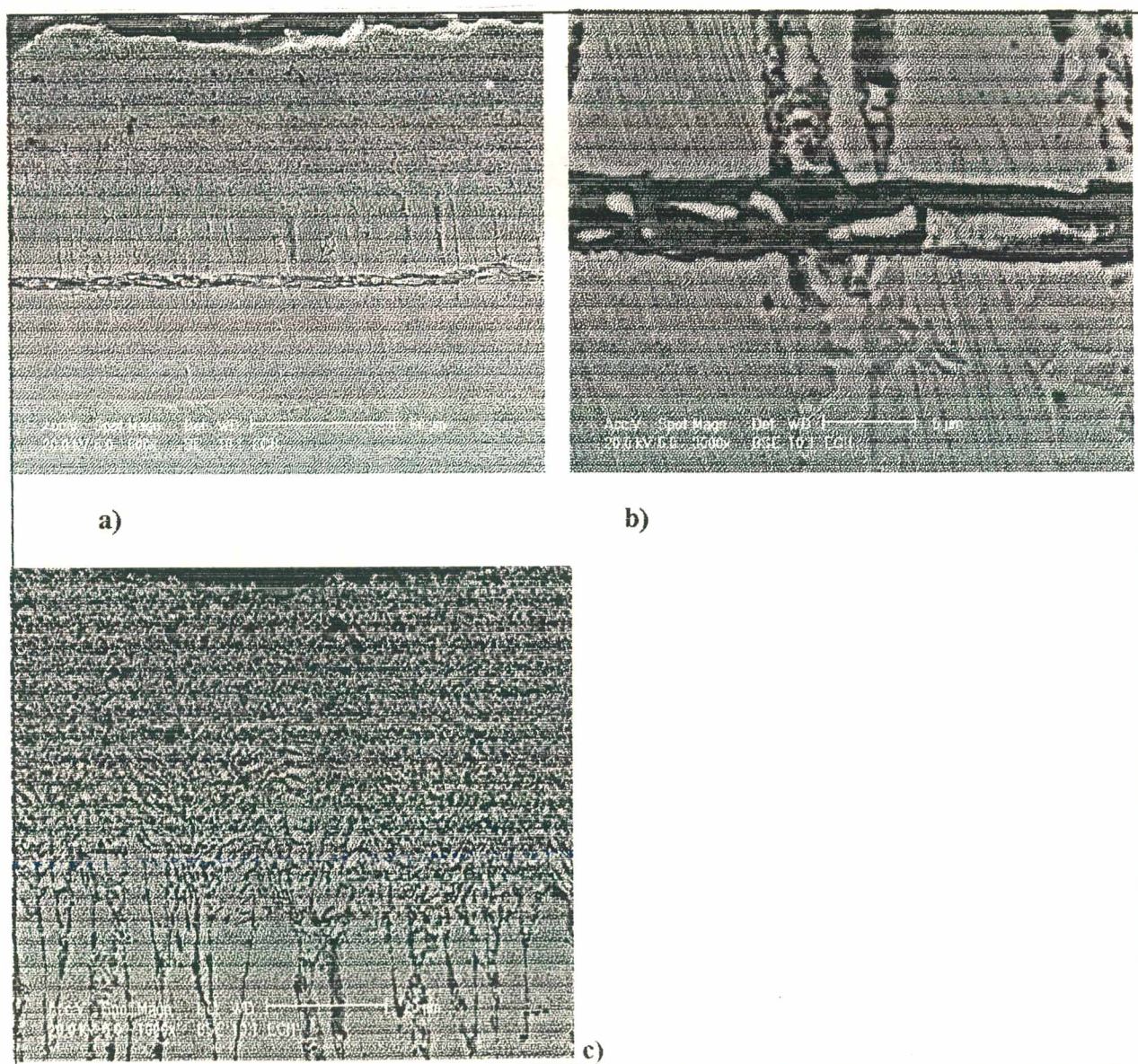


Figura 4.9 - Amostra nitretada por 5h em NH_3 a 630 °C. a) detalhes da camada/substrato; b) detalhamento da trinca entre a fase ϵ e γ' ; c) aspecto da porosidade na camada ϵ .

de ferro pode ser visto no Apêndice II.

Uma idéia do comportamento da camada frente a temperatura pode ser formada observando a Fig. (4.8) que traz uma série de micrografias eletrônicas de amostras nitretadas em diversas temperaturas. Com o aumento da temperatura se observa que há um aumento da camada (até 650 °C) e da porosidade. Outro detalhe que pode ser observado é a característica dos poros formados, ver Fig. (4.9 c). Pode ser visto que verdadeiros canais se formam no interior da camada e saem na superfície, aumentando em número a medida que desta se aproximam Dawes [36] cita que em muitas aplicações é interessante se ter essa porosidade superficial, como por exemplo nas funções de lubrificação, enquanto que em outras isso seria prejudicial como por exemplo na proteção à corrosão.

Observa-se também o aparecimento de trincas nas camadas. Essas trincas ocorrem preferencialmente na junção das camadas e com a γ' , fato esse relacionado com a mudança na rede dos nitretos, que para o nitreto γ' é cúbico de face centrada e para ϵ passa ser hexagonal compacta. A aderência na interface de

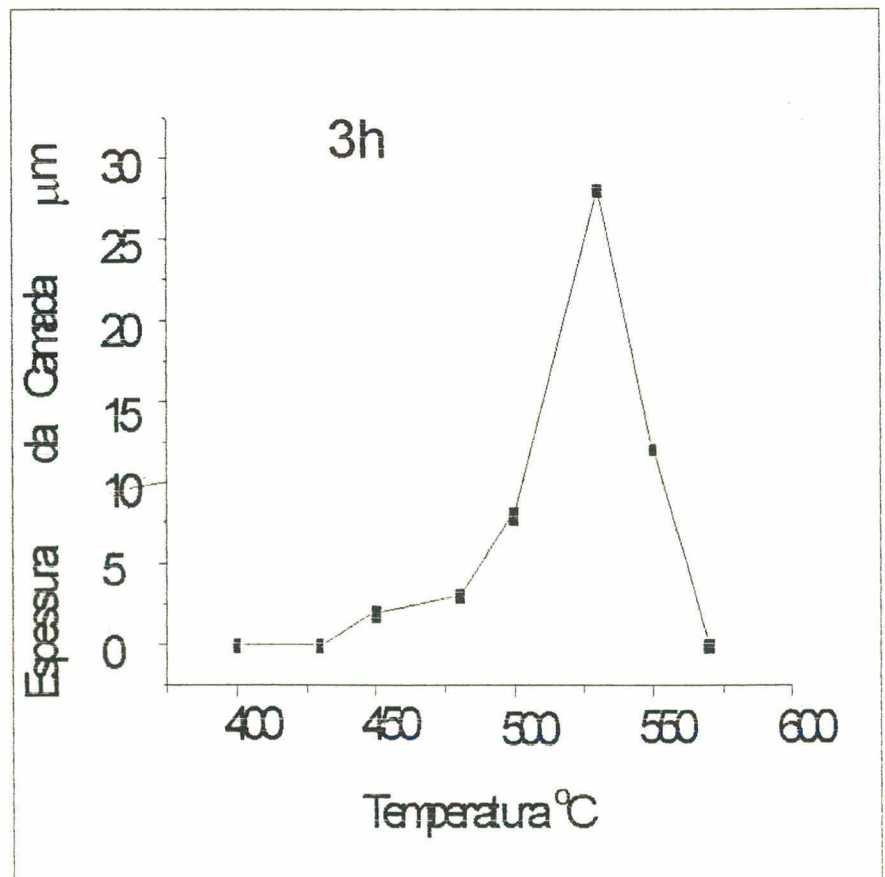


Figura 4.10 – Espessura da camada branca frente a temperatura na nitretação por plasma durante 3h com pressão de 3 torr [24].

uma bi-camada depende não só da coerência das respectivas células unitárias mas também do

volume das respectivas células. Na interface ϵ/γ' apesar das duas estruturas possuírem empacotamento denso (fator de empacotamento de 0,74 para ambos), a célula ϵ (hcp) possui volume da célula variando entre 28,17 Å a 29,62 Å e a fase γ' (fcc), possui volume da célula de 29,32 Å. Essa mudança introduz uma diferença volumétrica entre eles e uma grande tensão local, que faz com que possa ocorrer o rompimento da camada como pode ser observada em detalhes na Fig. (4.9 b).

Para o conjunto de amostras polarizadas, o aumento de temperatura de máximo juntamente com o aumento no rendimento, nos leva a concluir que a aplicação de +1,5V às amostras aumentou o fluxo de incorporação das espécies nitretantes pelo substrato.

O comportamento geral das curvas são semelhantes àquela na nitretação do aço 1020 por plasma e foi colocada por Fontana [24], ver Fig.(4.10). Conforme pode ser observado a camada tem um máximo em 530°C e posteriormente começa a cair quando se tem temperaturas ainda maiores.

4.4 -Comportamento da Microdureza em função da Temperatura

Conforme vê-se no parágrafo anterior a espessura de camada é influenciada pela polarização existindo diferença entre as amostras polarizadas e sem polarizar. Inquiriu-se se a polarização modificava o comportamento da microdureza e obteve-se os resultados que podem ser observados na Fig. (4.11) . Salvo o perfil para a temperatura de 670 °C os demais podem ser considerados como esperados, tendo uma regularidade que está de acordo com a lei da difusão onde a quantidade de nitrogênio diminui com a profundidade e é dependente do tempo e da temperatura.

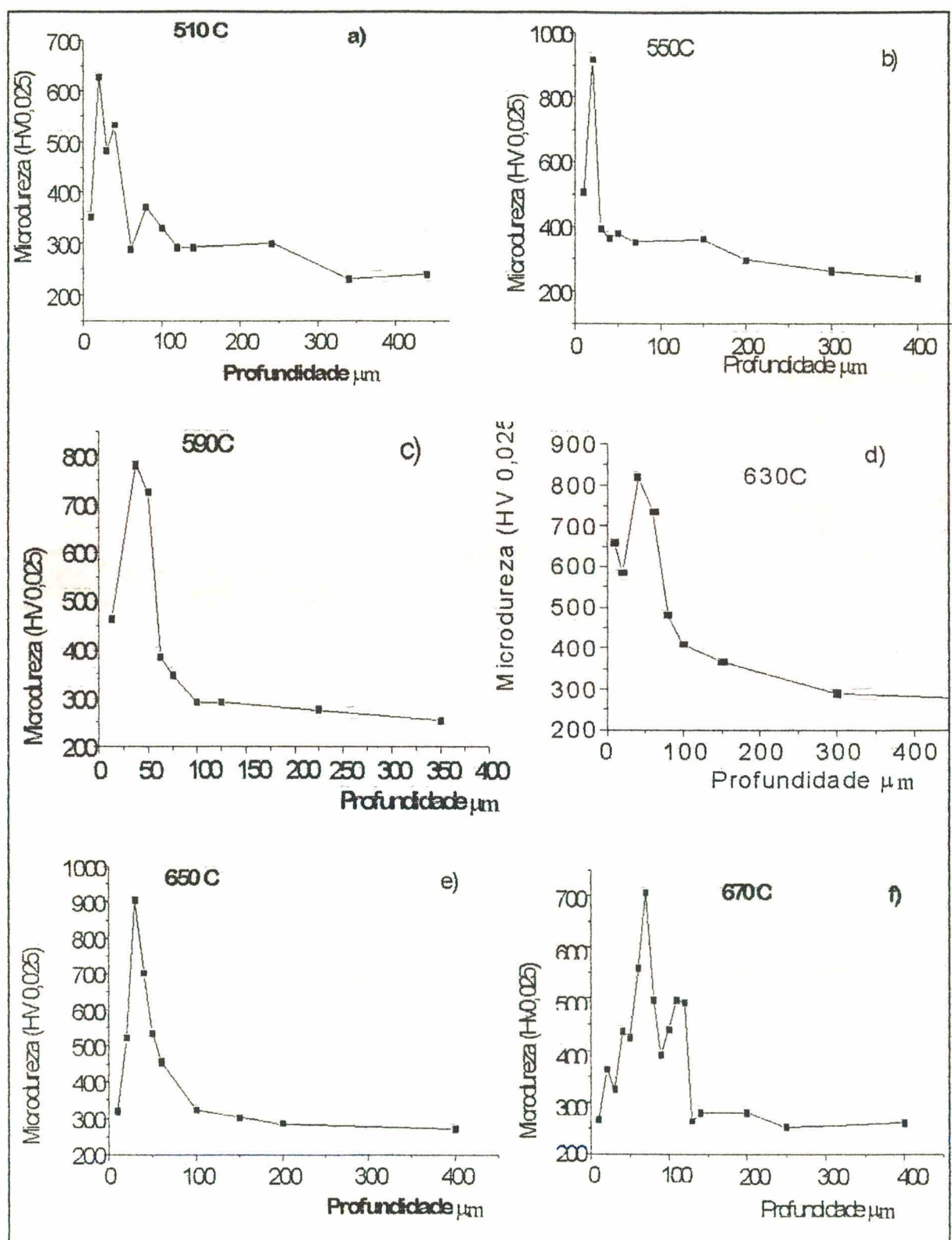


Figura 4.11 – Perfil da microdureza de amostras nitretadas em NH_3 polarizada com 1,5V, para diversas temperaturas. a) 510 °C, b) 550 °C, c) 590 °C, d) 630 °C, e) 650 °C, f) 670 °C.

Quando comparados os valores máximos de dureza do processo com e sem polarização, veja a Fig.(4.12), nota-se que a principal diferença obteve-se em baixas temperaturas mas que no restante da faixa varrida elas não diferem muito. Deve-se salientar que se está

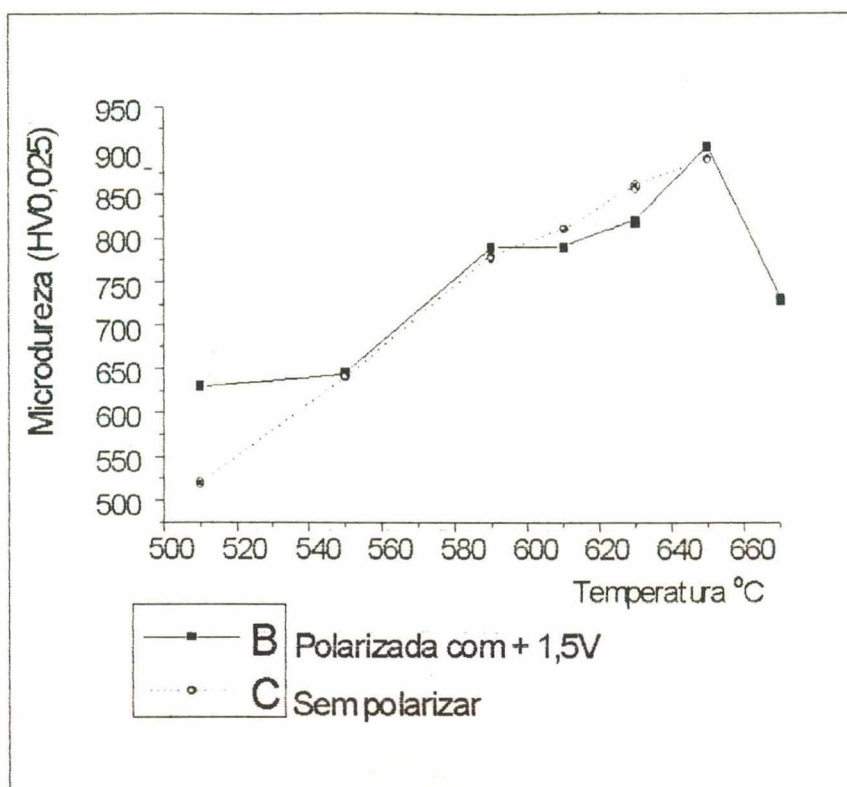


Figura 4.12- Gráfico dos valores máximos da microdureza plotados contra a temperatura para nitretação gasosa polarizada e sem polarizar.

considerando somente o valor máximo da microdureza nesse estudo comparativo. Quando se compara com o processo de nitretação por plasma DC vê-se na Fig.(4.13) que a microdureza atinge o seu valor mais alto ao redor dos 530 °C, e depois começa a cair. Novamente estamos muito aquém da temperatura onde a nitretação gasosa alcança o seu valor mais alto para a dureza. No processo plasma DC (com pressão de 3 Torr) a temperatura da superfície é maior quando comparada com

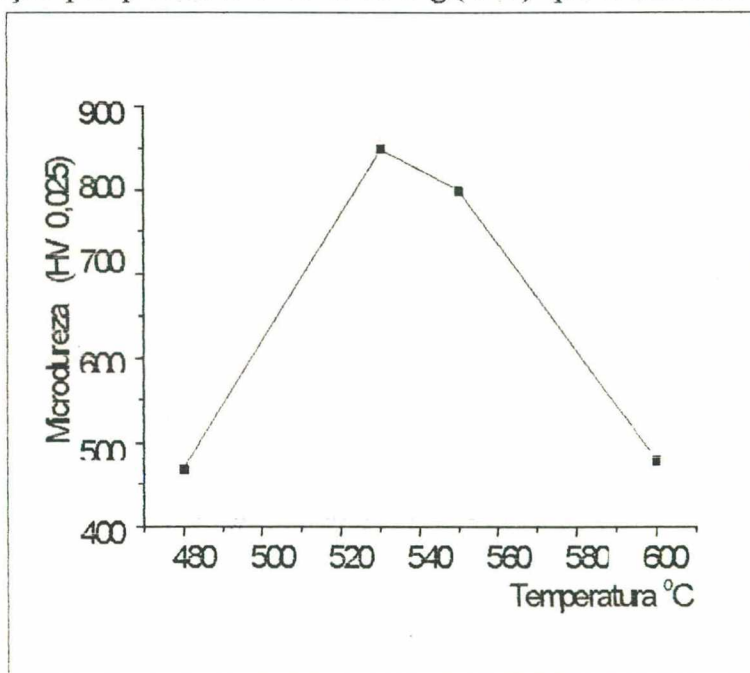


Figura 4.13 - Dureza máxima em função da temperatura no processo de nitretação por plasma [24].

àquela do interior do corpo da amostra, devido ao bombardeamento pelos íons e partículas. Este fato gera gradientes de temperatura no corpo da amostra submetida a nitretação por plasma,

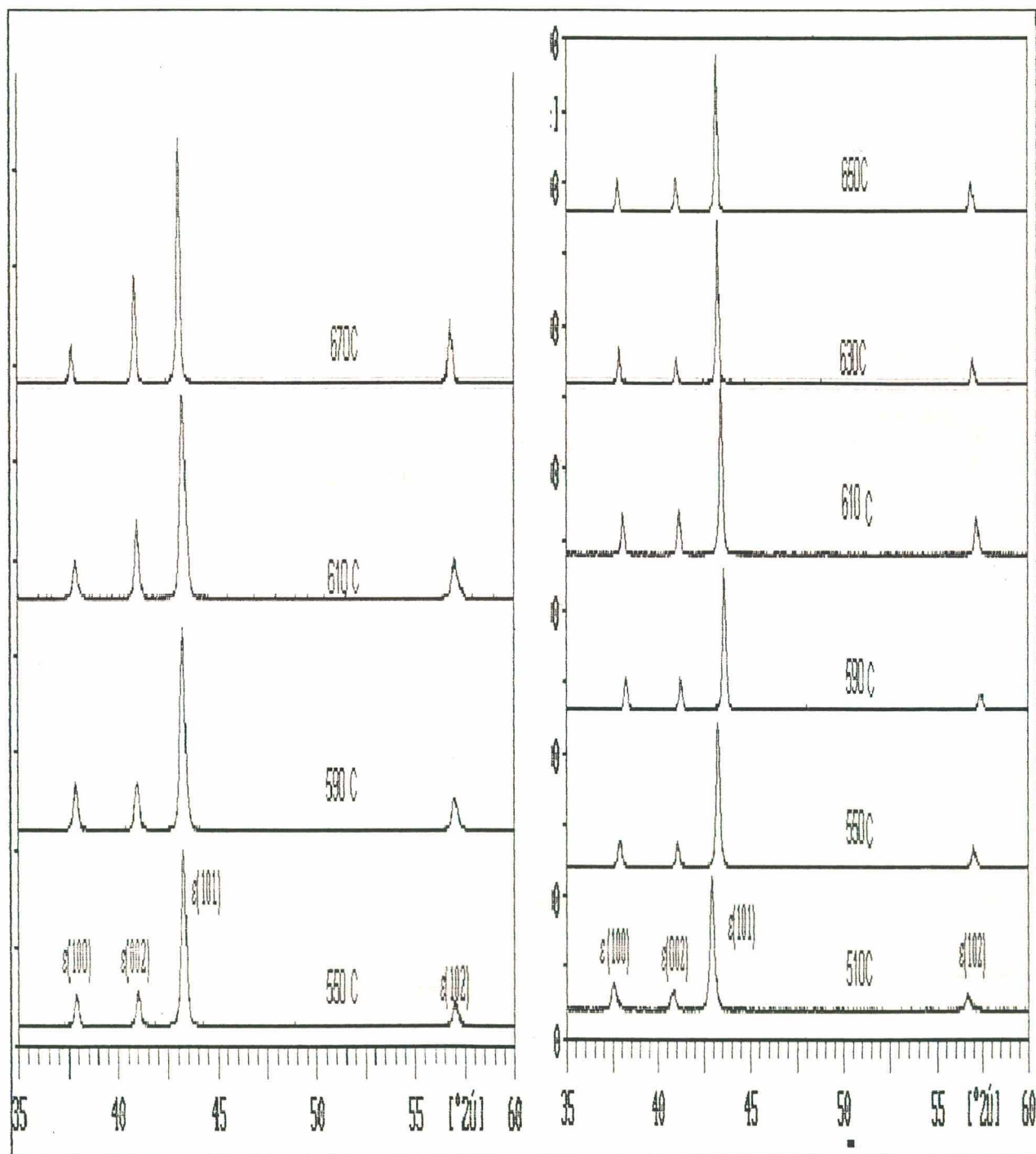


Figura 4.14 – Difratoograma de raio x para amostras nitretadas por 5 h a diversas temperaturas mostrando somente picos referentes a fase ϵ . a) com polarização de 1,5V; b) sem polarização.

pressão de 3 Torr, conforme observado por Drago [37]. Com objetivo de verificar se houve

uma deposição preferencial foram feitas difrações de raios-X. Para as amostras não polarizadas Fig. (4.14 b) não se detectou variações significativas na relação das áreas entre os diferentes picos da fase ϵ ; sendo que suas intensidades relativas estão muito próximas do perfil padrão JCPDS. Observou-se que nas amostras polarizadas ocorre um significativo crescimento na área do pico ϵ -(002) em relação ao ϵ (100) a medida que cresce a temperatura, levando a crer que deve haver uma influência na deposição preferencial dos nitretos ao longo do plano (002), que se manifesta mais explicitamente a partir de 610°C.

4.5-Variação da Camada de Nitretos com o Tempo de Nitretação

Para esse estudo foi feita uma isoterma a 510 °C, com tempos de nitretação variando entre 1h a 15h mantendo-se todos os demais parâmetros fixos e polarizou-se a amostra com 1,5V. A voltagem escolhida foi aquela que apresentou um maior rendimento na espessura da camada branca. O critério para a escolha da temperatura foi pela mesma se situar na faixa termodinâmica que pode resultar no surgimento da fase ϵ - Fe_xN e a fase γ' - Fe_4N ver diagrama de Lehrer Fig.(3.2).

Na Fig. (4.15) vê-se uma série de micrografias mostrando a evolução da camada com o tempo, com detalhes do substrato das mesmas. A espessura da camada branca cresce com o tempo até um máximo de 17 μm em 11h. Na Fig. (4.16) apresenta-se a evolução da camada branca medida por microscópio eletrônico em função do tempo de tratamento. Esta evolução difere das apresentadas por Mitmeijer[18], para nitretação do ferro puro em processo de amônia gasosa e misturas de amônia/hidrogênio que encontrou um crescimento parabólico; Metin [38],

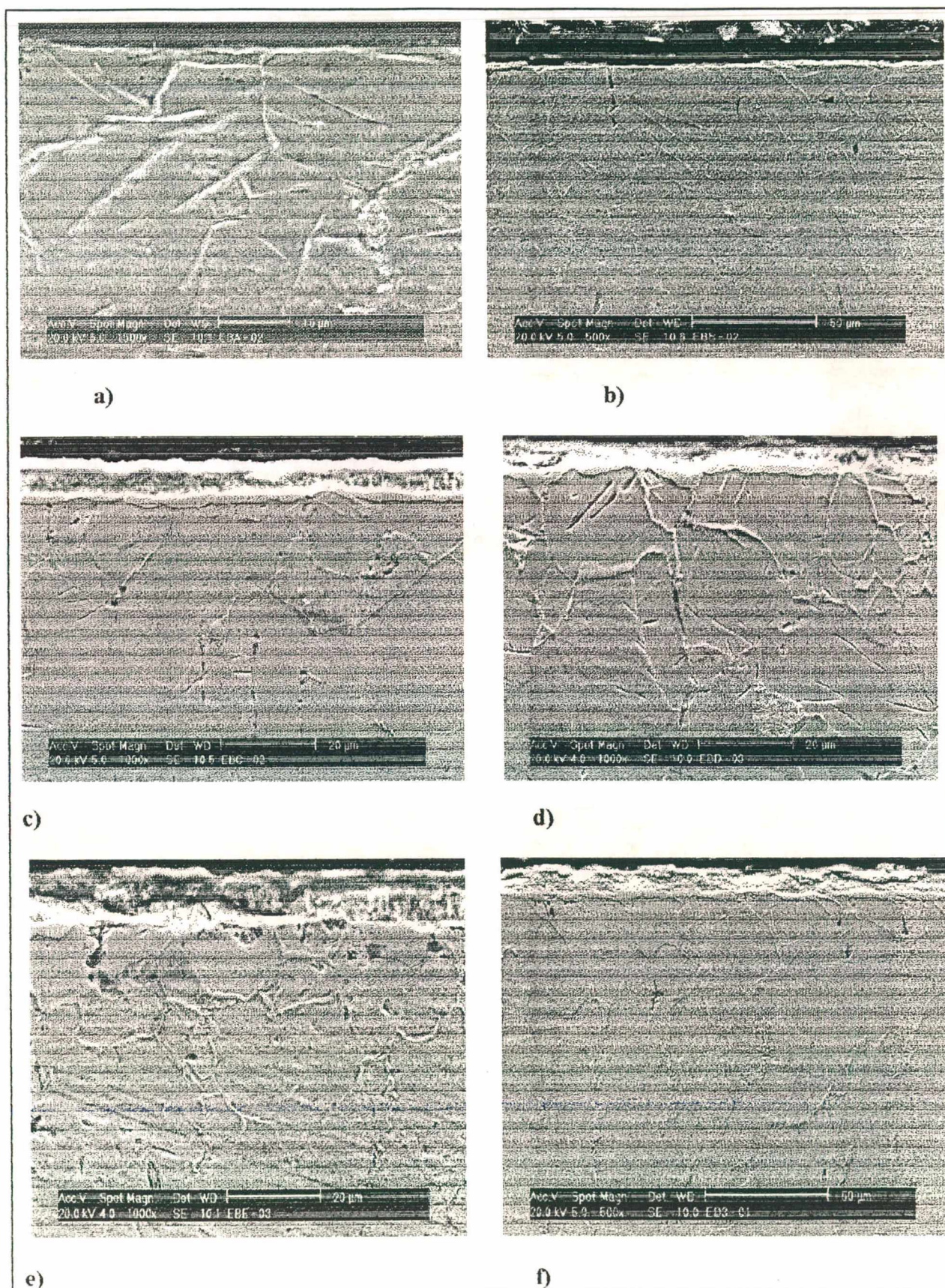


Figura 4.15 – Micrografias com elétrons secundários mostrando detalhes da camada e substrato na nitratação a 510°C em NH_3 polarizado com + 1,5V. a) 1h; b) 2h; c) 5h; d) 7,5h; e) 9h; f) 10h.

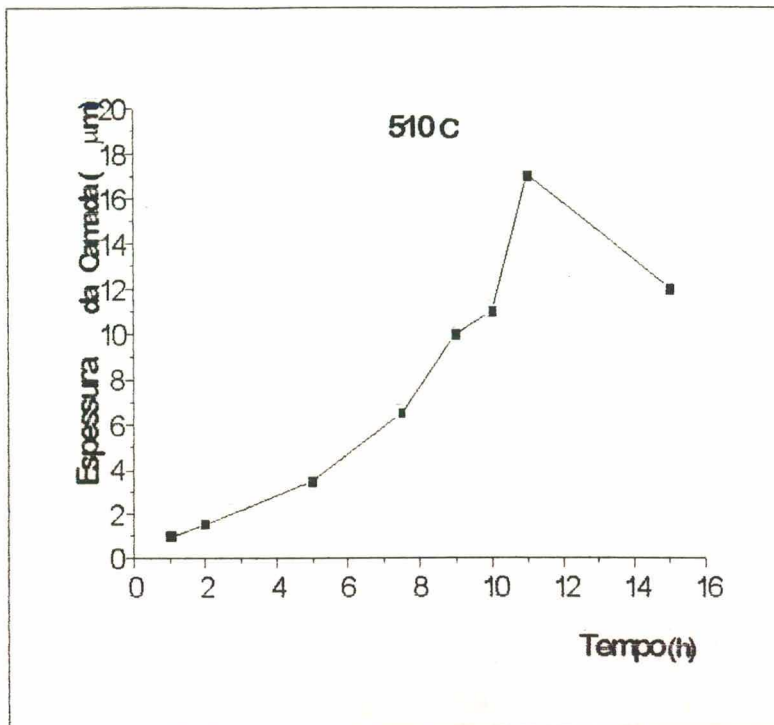
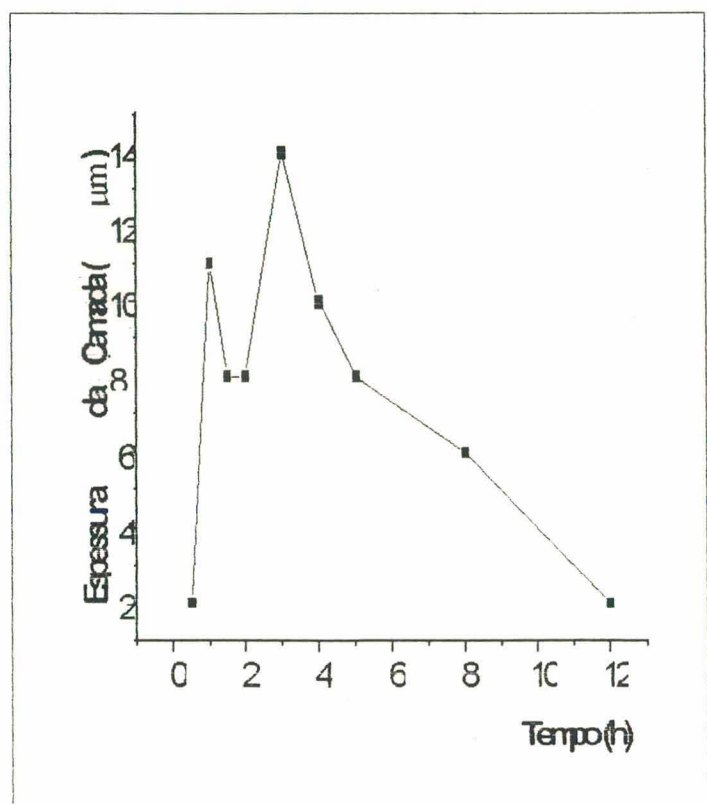


Figura 4.16- Comportamento da espessura da camada branca em função do tempo na nitretação gasosa polarizada com 1,5V a 510 C.

Neste trabalho o melhor ajuste dos pontos deu-se utilizando equação exponencial. A equação do ajuste é do tipo $y = A * \exp(b*t)$, com $A = 0,65$; e $b = 0,3$. Acredita-se que a polarização possa modificar a cinética dos mecanismos entre os fragmentos moleculares na interface sólido-gás resultando em crescimento diferenciado dos demais.

Figura 4.17 - Evolução da espessura da camada de nitretos em função do tempo na nitretação por plasma a 490C [24].



para nitretação do ferro puro (99,85%) em nitretação iônica utilizando atmosfera de N_2 e N_2/H_2 encontrou crescimento diferente do parabólico com a raiz do tempo; e Maliska[39] na nitretação por plasma de ligas Fe com 1,5%Si sinterizadas, também encontrou crescimento diferente do parabólico, embora se aproxime bastante daquele encontrado por Metin.

Essa análise foi efetuada observando somente a fase de crescimento da camada (até 11 horas), pois durante o decaimento teremos fenômenos complexos atuando conjuntamente. O decréscimo da camada a partir de 11 horas de tratamento é novamente consequência da metaestabilidade das fases de nitretos mesmo a pressões ambientais e atmosfera de amônia. Como será abordado no apêndice II a taxa de suas decomposições é altamente dependente da atmosfera, do tempo de varredura e da temperatura. Quando comparado com outros processos, por exemplo, nitretação por plasma executada com pressão de 3 torr, pode-se observar que se tem o mesmo tipo de comportamento geral. A camada cresce com o passar do tempo e após um máximo de espessura, começa a reduzir, ver Fig. (4.17). A diferença entre os dois processos está fundamentalmente no tempo decorrido para que isso aconteça visto que o plasma não necessita saturar o substrato com nitrogênio para somente depois se precipitarem os nitretos de ferro [40] .

4.6-Comportamento da Microdureza com o Tempo de Nitretação

Quando observados os valores individuais da nitretação onde variou-se o tempo, se pode notar, que o valor da microdureza ao sair da camada composta cai e tem um ponto de mínimo bem definido que chega quase ao valor da dureza do substrato e que logo após o valor volta a subir repetindo-se na grande maioria das amostras. Ver Fig. (4.18). Contudo deve ser salientado que para tempos curtos, tem-se camadas muito finas e isso pode estar levando a um valor artificial da microdureza. A explicação para esse fenômeno segundo Mittemeijer et als [5] é que nessa região possa ter ocorrido uma recristalização. Porém as ilustrações por eles apresentadas diferem das micrografias estudadas e a diferença mais marcante é a ausência da faixa que

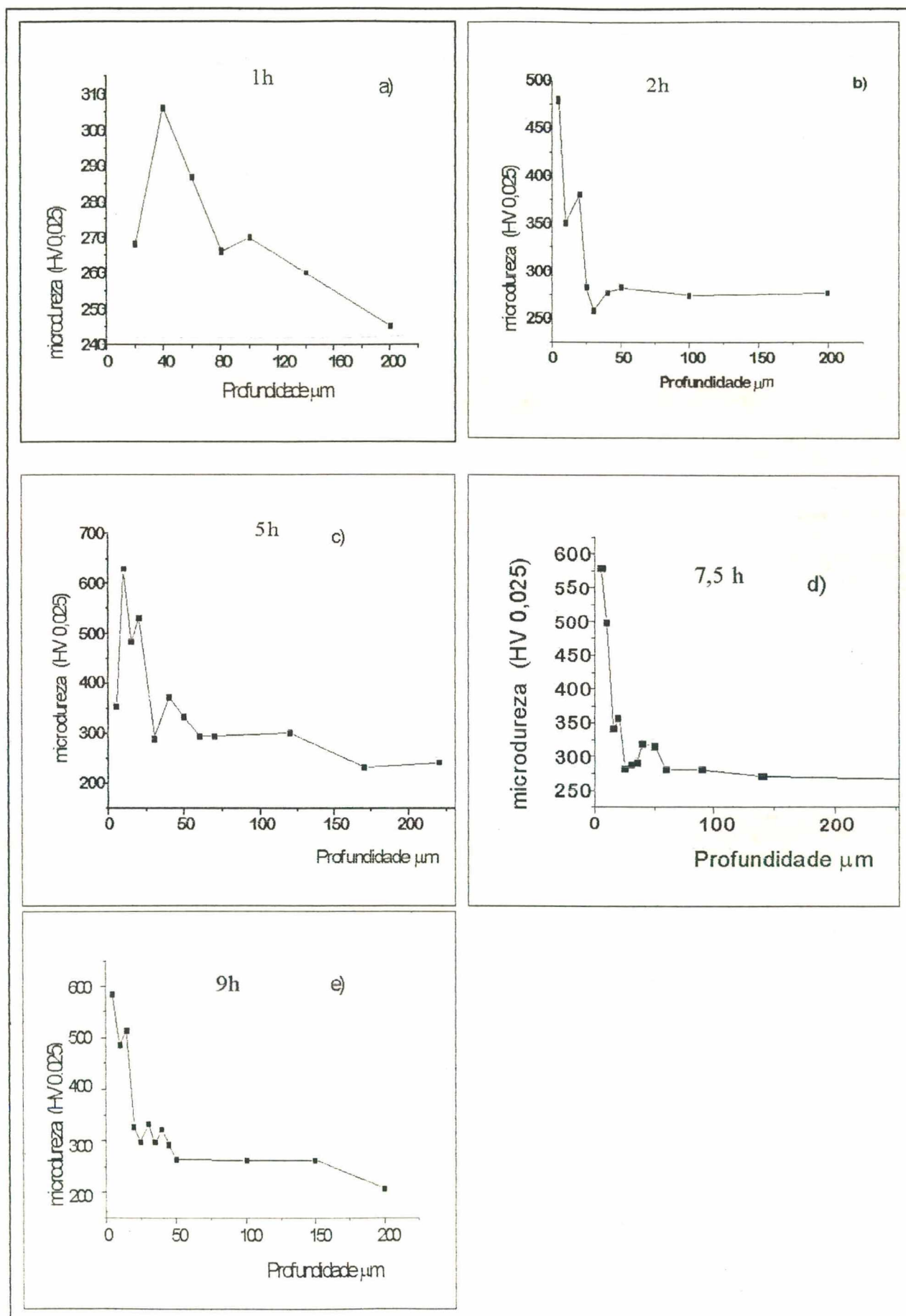
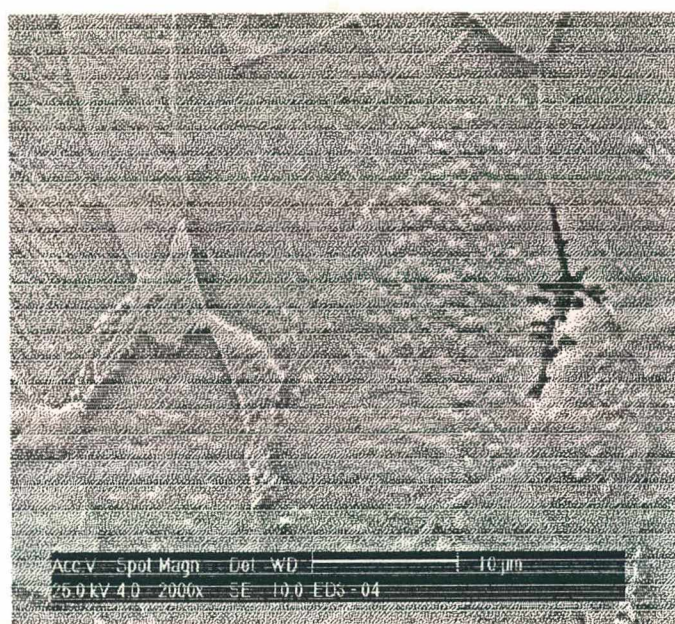


Figura 4.18 – Perfis de microdureza para amostras nitretadas a 510 °C, variando-se o tempo. a)1h; b)2h; c)5h; d)7,5h; e)9h.

aparece sob a camada composta que caracteriza essa situação levando a inferir não ser essa a causa do decaimento da dureza e a posterior elevação. Outra hipótese levantada foi de que poderia ser austenita retida entre duas fases, visto a dureza semelhante a 250 Vickers ser compatível com a apresentado por Vol [41]. Para verificar se era essa a causa desse abaixamento no valor da dureza atacou-se a amostra com o reagente contendo álcool amílico comprovou-se não ser essa a causa.



← Camada Branca
 ← Região Homogênea
 ← Região de Precipitados

Figura 4.19- Micrografia da amostra nitretada a 510 °C por 10h em NH_3 polarizado com +1,5V mostrando a região onde no perfil da microdureza o valor após passar por um mínimo sobe.

Partiu-se então para a observação detalhada do substrato na região onde ocorria o crescimento da microdureza utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura, que revelou a existência de nitretos precipitados em grandes quantidades e que não era homogênea a sua distribuição pelo substrato principalmente logo após a camada composta, ver Fig. (4.19). Como pode ser observado o alto da fotografia não mostra muitos nitretos precipitados, evidenciando que ocorreu precipitação em faixas preferenciais, visto não se encontrar na literatura relato semelhante a esse no comportamento da microdureza para o processo de nitretação gasosa e/ou por plasma. Isso resulta em um sensível aumento na dureza nessa região que vai decrescendo a

medida que se desloca para o interior da amostra pois a quantidade de nitretos precipitados vai diminuindo.

4.7 - Estudo da Disposição das Camadas de Nitretos de Ferro

Para se realizar esse estudo tomou-se uma amostra nitretada por 7,5h a 520°C em NH_3

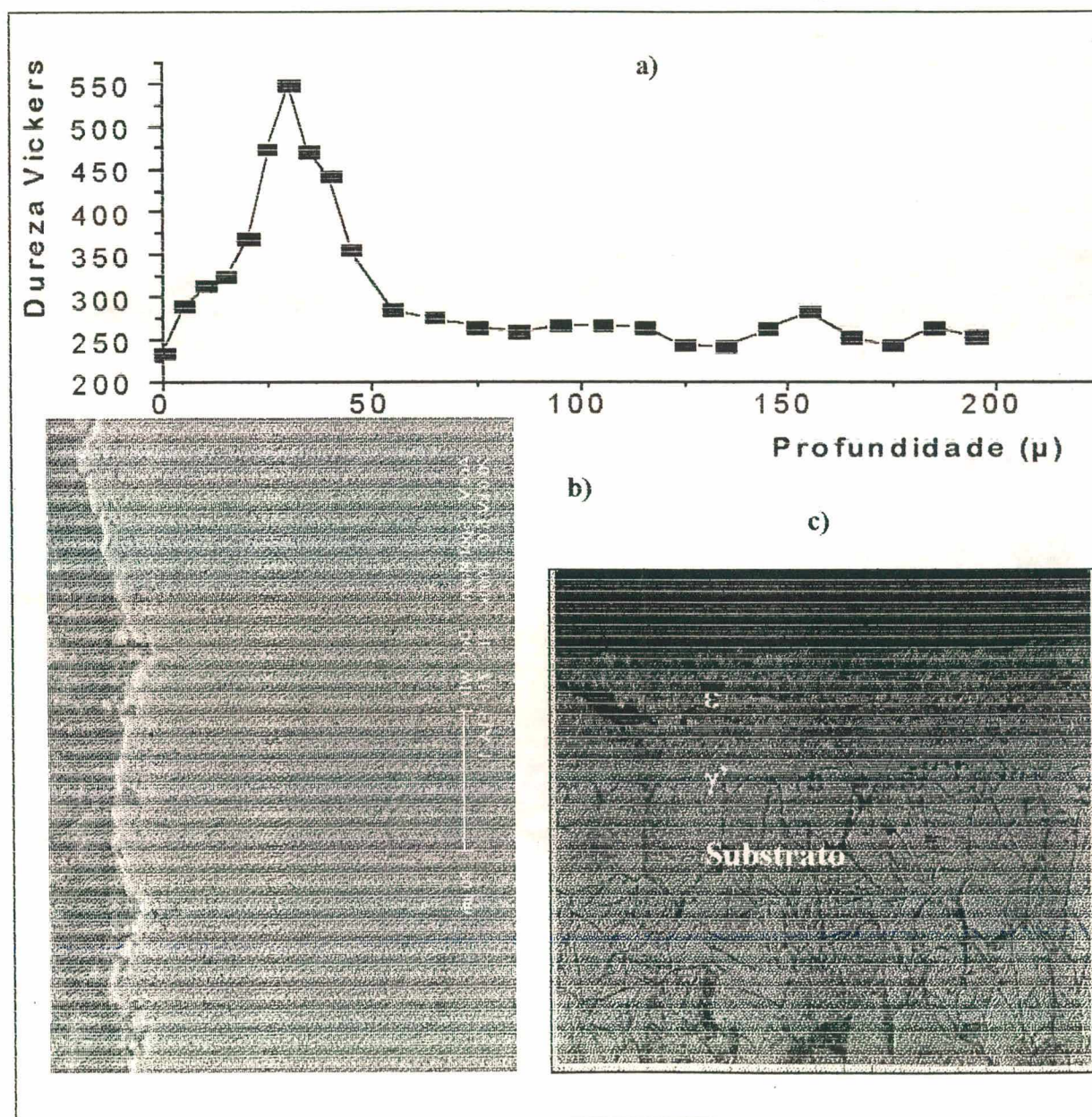


Figura 4.20 – Amostra nitretada pelo processo gasoso por 7,5h em NH_3 , polarizada com 1,5 V. a) Perfil da microdureza; b) detalhe da camada composta; c) camada composta atacada com nital, e observada ao microscópio ótico antes de ir para o desgaste mostrando a existência de duas subcamadas distintas.

polarizada com +1,5V. Na Fig. (4.20 b) podemos ver na micrografia eletrônica a camada de nitreto antes de ser levada para sucessivos desgastes. A camada possui aproximadamente $40\mu\text{m}$ de espessura. Na Fig. (4.20 c) se observa duas subcamadas uma com aproximadamente $30\mu\text{m}$ com aspecto de maior porosidade e cor mais escura e outra de $10\mu\text{m}$ com aspecto mais compacta e cor branca. Após o desgaste realizou-se uma série de difrações de raios-X, onde pode-se confirmar a existência da camada γ' sob a camada ϵ a aproximadamente $30\mu\text{m}$ de profundidade da superfície. Os difratogramas de raios-X são

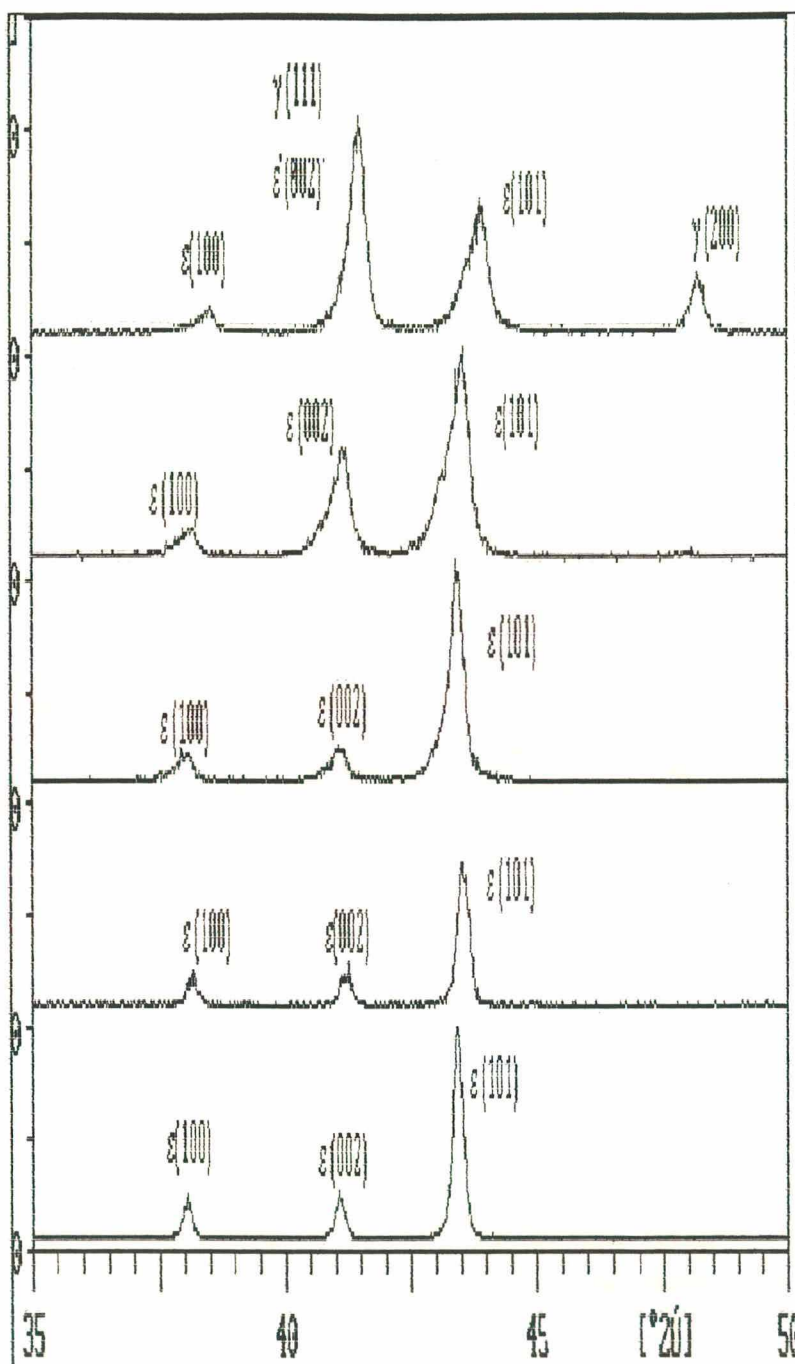


Figura 4.21 – Difratogramas sequenciais realizados após desgastes sucessivos que demonstram o surgimento da fase γ' próxima ao substrato.

colocados em seqüência conforme a amostra foi sendo desgastada. Foi retirada em cada etapa de desgaste aproximadamente $8\mu\text{m}$. Pode-se verificar que surge a fase γ' , pois apesar do pico $\gamma'(111)$ coincidir com o $\epsilon(002)$ podendo causar alguma dúvida, na interpretação tem-se o pico $\gamma'(200)$ com intensidade relativa de 70% que aparece isolado e confirma a existência da referida

fase, ver Fig. (4.21), estando de acordo com a Fig. (4.20 c). Nota-se também que ainda não surgiu o pico referente ao substrato, indicando que para isso acontecer teria que se realizar mais uma etapa de desgaste e realizar um novo difratograma.

4.8-Variação da Concentração de Nitrogênio

Para se avaliar o grau de concentração de nitrogênio foram efetuadas diversas medidas utilizando-se microsonda. A fig. (4.22) nos traz esquematicamente as posições onde foram realizadas as medidas.

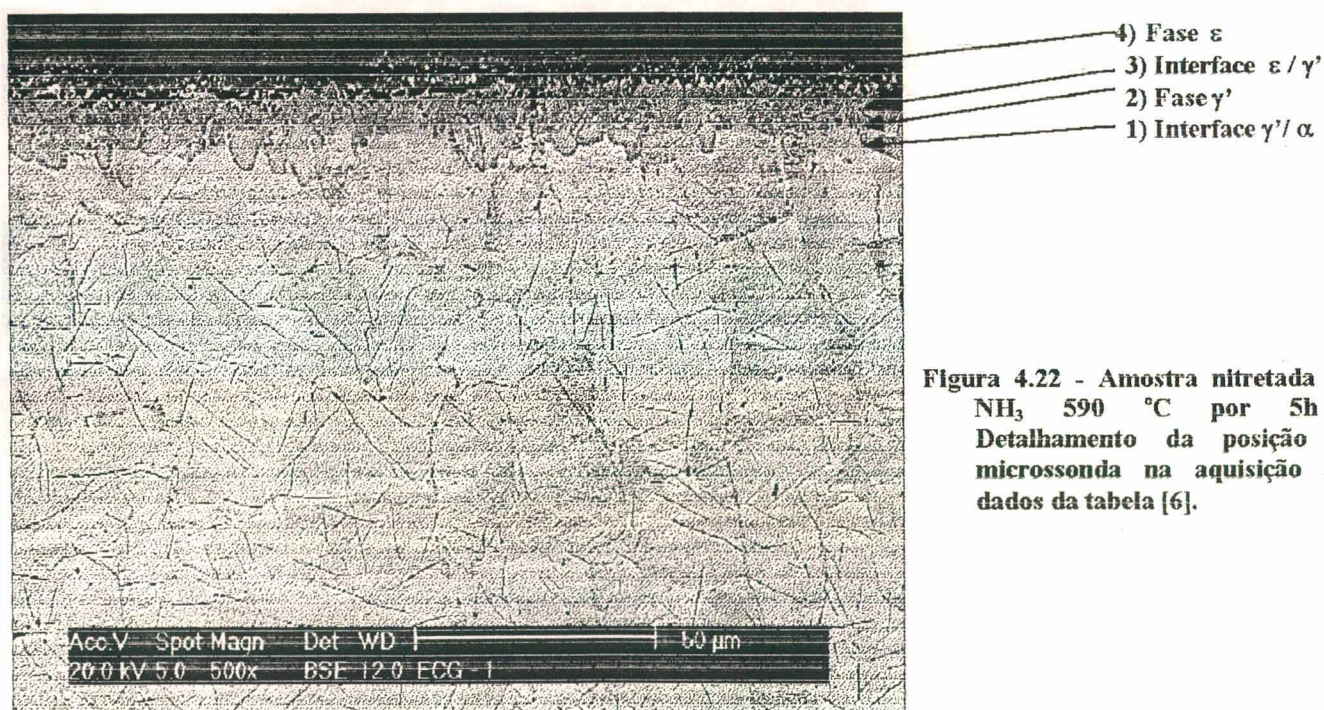


Figura 4.22 - Amostra nitretada em NH_3 590 °C por 5h . Detalhamento da posição da microsonda na aquisição dos dados da tabela [6].

ECL* = Amostra nitretada por 5h a 630 °C em NH_3 polarizada com 1,5V;

ECG* = Amostra nitretada por 5 h a 590 °C em NH_3 sem polarização;

ECJ* = Amostra nitretada por 5h a 650 °C em NH_3 sem polarização;

ECH* = Amostra nitretada por 5h a 640°C em NH_3 sem polarização.

AMOSTRA	POSIÇÃO Sonda	% N MEDIDO EM PESO	% N EM PESO CORRIGIDO POR PADRÃO
ECL*	Posição 1 (α/γ')	3,12	7,10
	Posição 2 (γ')	2,52	6,10
	Posição 3 (ϵ/γ')	5,12	8,42
	Posição 4 (ϵ)	5,33	8,45
ECG*	Posição 1 (α/γ')	3,52	7,56
	Posição 2 (γ')	2,55	6,18
	Posição 3 (ϵ/γ')	5,32	8,45
	Posição 4 (ϵ)	8,39	10,30
ECJ*	Posição 3 (ϵ/γ')	4,55	8,26
ECH*	Posição 2 (γ')	2,63	6,21

Tabela 6- Apresentação dos resultados para a quantificação de nitrogênio a partir de análise utilizando-se a microsonda.

A correção foi realizada utilizando-se a interpolação sobre a reta apresentada no item (2.4.5) ver fig.(2.6).

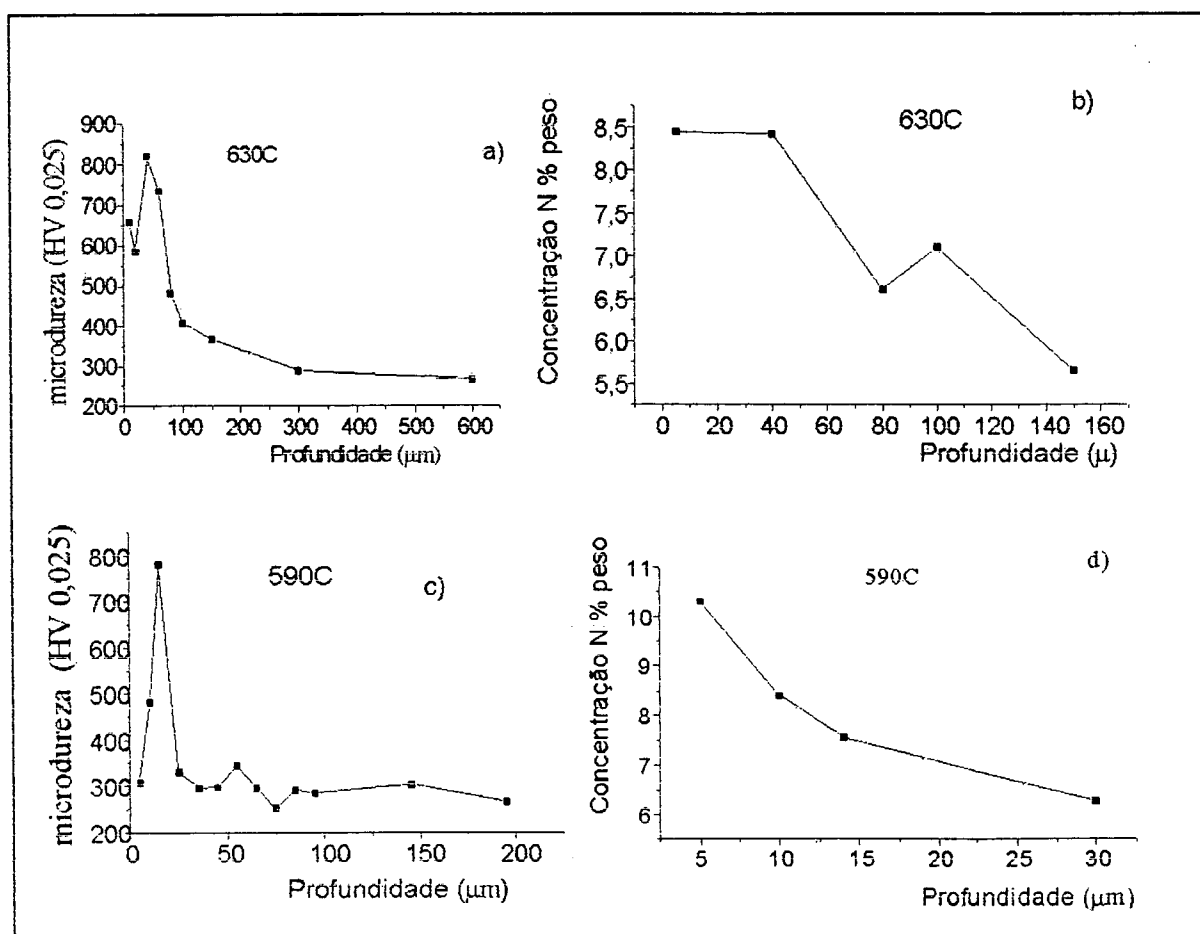


Figura 4.23 - Gráficos representando a concentração de nitrogênio frente a profundidade e o perfil de microdureza em amostras nitretadas em NH_3 por 5h.

Utilizou-se a correção linear pois está de acordo com o que foi discutido no item (3.7.3), onde foi colocado que um perfil de concentração linear com a profundidade pode ser assumido para a fase ϵ/γ' . Deve-se salientar contudo, que essa correção possui validade somente para a faixa ferrítica (até 590 °C), deixando de ter validade para a faixa austenítica. Ao se analisar os valores de concentração de nitrogênio possíveis para cada fase no diagrama Fe-N, pode-se notar que quando comparado aos resultados corrigidos, tem-se valores que estão muito próximos ou dentro da faixa de concentração possível para as fases.

Conforme já foi discutido na região da interface

das fases α/γ' e γ'/ϵ a concentração deve corresponder àquela apresentada no diagrama de fase do Fe-N. Analisando a fig.

(4.23 b) e d)) vê-se os perfis de concentração frente a profundidade. Deve-se salientar ainda que foram tomados pontos isolados para a realização dessas medidas de concentrações e que desvios podem ter ocorrido divergindo da tendência esperada para a curva. Na fig.(4.23) faz-se uma comparação entre o perfil de concentração com o perfil de microdureza, pois

na literatura [43,44,45] essa correlação é muitas vezes utilizada para avaliar-se a zona de difusão.

Quando se faz uma simulação da concentração

levando-se em conta o tempo fixo de 5h e onde se varia a temperatura utilizando a eq.(3.34)

combinada com as eq. (3.32 a e 3.32b) obtém-se os resultados que podem ser visualizados na

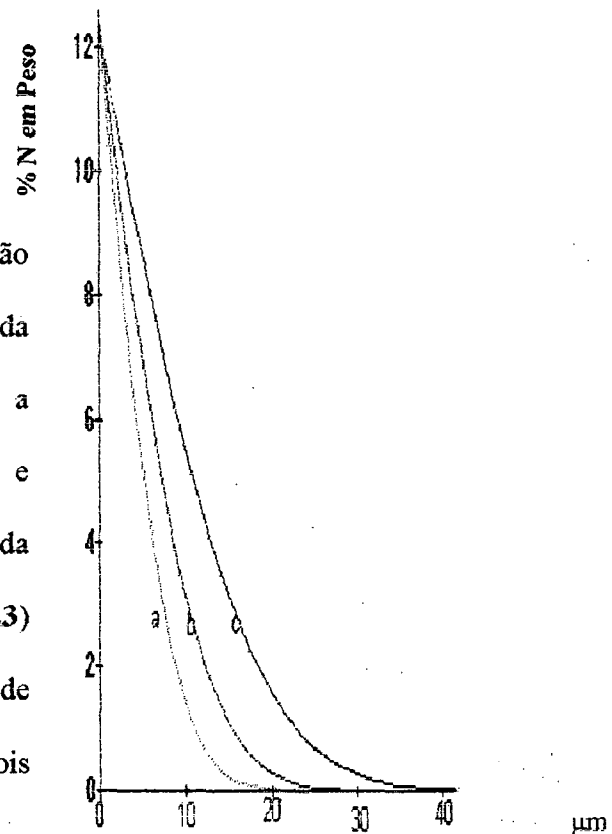


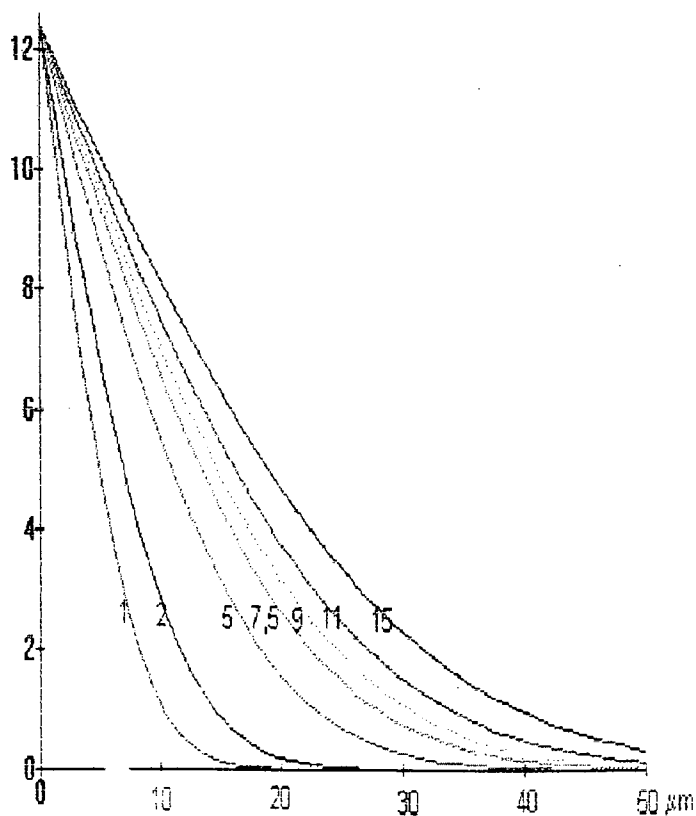
Figura 4.24 - Modelo do perfil de concentração teórica do nitrogênio para nitretação gasosa de 5h variando-se a temperatura. a) 520 °C; b) 550 °C; c) 590 °C;

fig. (4.24). Se parte do pressuposto que não há variação da concentração na superfície e já se tem uma camada da fase ϵ em contato com a atmosfera gasosa. Medidas realizadas pelo método do parâmetro de rede indicam uma concentração inicial de 8,45 % em peso de nitrogênio. Porém conforme citado no item (3.6) o valor do nitrogênio que está em equilíbrio com a atmosfera é bastante superior ao previsto para a fase. Na literatura vê-se esse valor apresentado como 12,3% em peso[24,18]. Esse valor foi tomado para a concentração inicial, C_0 , na simulação. O decaimento da concentração frente a profundidade apresentado na fig. (4.24), não está de acordo com o que se detecta com a microsonda. Quando é tomada a linha correspondente a temperatura de 590 °C pode-se observar que até a profundidade de 10 μ tem-se boa concordância entre os valores simulados e a curva d) da figura (5.23); após essa profundidade ocorre uma grande disparidade entre elas. Deve-se salientar contudo que os modelos propostos possuem validade para tempos curtos, e que para tempos mais longos tem-se a modificação na concentração superficial. O modelo utilizado não é adequado à região austenítica.

Quando variado o tempo de nitretação na simulação mantendo a temperatura constante a 590 °C obtém-se os resultados apresentados na fig. [4.25].

O que pode ser notado que os valores medidos estão em boa concordância para profundidades de até 10 μ m, e que para valores maiores ocorrem desvios acentuados entre o medido e o proposto pela teoria.

Figura 4.25- Perfil teórico da concentração do nitrogênio numa amostra nitretada a 590 °C contendo uma dupla camada variando-se o tempo (h) de nitretação.



V - CONCLUSÃO:

- O rendimento da camada branca na nitretação em amônia potencioestaticamente auxiliada com uma ddp de +1,5 V foi 25 % superior ao do equivalente processo sem polarização. Os rendimentos obtidos para os outros pontos testados (faixa de -60 V a +60 V) foram todos negativos. As curvas de crescimento são complexas tanto para polarizações positivas quanto para polarizações negativas.

- Em todos os casos as camadas de nitretos se apresentaram bem estratificadas numa sequência $\epsilon / \gamma' /$ substrato. Sem polarização não se observa textura e com polarização a camada ϵ apresenta uma nítida deposição preferencial ao longo do plano (002).

- Sob ddp de +1,5 V, uma isoterma a 520 °C mostrou que a camada branca cresce com o passar do tempo e após atingir um máximo em 11 horas, começa a decrescer. Nesta isoterma, não foi possível ajustar o crescimento da camada em relação ao tempo com uma expressão parabólica como descrito na literatura [18].

- Com a variação da temperatura a redução da camada branca começa ocorrer em 630°C para a amostra não polarizada e se desloca para 650 °C sob polarização de +1,5V.

- A porosidade da camada de composto, aumenta com o aumento da temperatura. Na região austenítica a porosidade é extremamente evidenciada.

- Com o aumento da temperatura surgem também trincas nas camadas, as quais ocorrem preferencialmente na junção das sub-camadas ϵ / γ' .

- Os perfis de microdureza não sofreram modificações significativas com a variação do potencial. Para todas as amostras nitretadas abaixo de 590 °C (ou seja na região ferrítica) o perfil de microdureza apresentou um ponto mínimo logo após a camada de composto que sobe logo a seguir para novamente cair até chegar ao valor do substrato. Este ponto de mínimo corresponde

a uma faixa de homogeneidade no substrato, que é seguida por uma região de grande densidade de precipitados.

- As medidas da concentração do nitrogênio utilizando-se a microsonda EDS foram coerentes para a análise das camadas de nitretos. As equações de difusão existentes na literatura [18] reproduzem com boa aproximação os dados de concentração medidos por EDS apenas até profundidades de 10 μm .

=====

ANEXO I

NITRETAÇÃO GASOSA POTENCIOSTATICAMENTE AUXILIADA

Angioletto E., Drago V.

UFSC- Universidade Federal de Santa Catarina

Laboratório de Materiais - 88040-900 Florianópolis – SC - Brasil

Fax: (0482)3319946, e-mail: drago@cfm.ufsc.br

e-mail: elidio@bolicho.labmat.ufsc.br

RESUMO

Amostras de aço de baixo carbono (0,2% em peso) ABNT 1020 foram nitretadas em diferentes temperaturas em forno de tubo sob fluxo de amônia pura. Com o objetivo de aumentar o potencial químico do nitrogênio na superfície da amostra, aplicamos uma diferença de potencial (ddp) entre esta e a parede do reator. Variamos a ddp entre zero e 60 V para polarização direta e inversa.

A aplicação de uma ddp à peça alterou (de maneira complexa) o rendimento da camada de nitretos de ferro formados, o equilíbrio das fases ϵ/γ' dentro das camadas, a textura de sua deposição bem como a sua estabilidade térmica durante a formação.

ABSTRACT

Samples of low carbon SAE-1020 steel (0,2 wt% of carbon) previously polished were submitted to nitriding in conventional tube oven under fluxing of pure ammonia. During nitriding an electric potential difference (epd) is applied (from zero to 60 V) between the sample and the reactor Walls.

Under an applied epd a significant (and complex) alteration was observed in the yielding of the compound layer of the formed nitrides, in the ϵ/γ' phases equilibrium inside the layer, in the deposition texture as well as in its forming thermal stability.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho apresentamos de forma ainda exploratória os primeiros resultados do que estamos chamando provisoriamente de nitretação potenciostaticamente auxiliada. Trata-se da nitretação por fluxo de amônia gasosa em um forno de tubo convencional, porém com o adicional de que durante todo o processo aplicamos uma ddp entre a peça que está sendo nitretada e a parede do reator.

Nosso objetivo é o incremento do potencial químico do nitrogênio na interface metal/gás, visando aumentar a sua dissolução e difusão na peça. Na superfície da peça que está sendo nitretada a NH_3 é dissociada pela remoção gradativa de hidrogênio, deixando átomos de nitrogênio adsorvido N_{ads} :



Acima de 500K o hidrogênio é totalmente desorvido [1]. Os átomos de N_{ads} podem agora se dissolver e difundir na rede do ferro $\text{N}_{\text{ads}} \longleftrightarrow [\text{N}]$, ou eles podem se recombinar na superfície com a formação de nitrogênio molecular e desorver voltando para a fase gasosa.

Nossa premissa de partida era de que a aplicação de uma ddp positiva à peça poderia baixar a sua energia potencial de superfície e com isso aumentar a afinidade química com o fragmento molecular adsorvido.

Aqui são apresentados alguns resultados comparativos preliminares sobre o rendimento e a morfologia das camadas de nitretos de ferro formados quando varia-se a ddp de zero a 60 V em polarização direta e inversa. As técnicas de análise utilizadas foram a microscopia ótica e eletrônica, difração de raios-X e a microdureza.

DADOS EXPERIMENTAIS

Amostras de aço ABNT 1020 com 2 mm de espessura e 22 mm de diâmetro foram polidas ao grau ótico (pasta de diamante até a granulometria de 1 μm) seguindo procedimento descrito por Silva [2] para imediatamente a seguir serem nitretadas em forno de tubo sob fluxo de amônia gasosa (White Martins, pureza 99,4 %). O forno (descrito em [3]) permite que o processo de nitretação possa ser auxiliado pela aplicação de uma diferença de potencial entre a peça e as paredes do reator. A medida do fluxo é feito por um borbulhador de construção local, que possui uma armadilha de ácido sulfúrico concentrado para evitar a retrodifusão do ar. Para todos os tratamentos deste trabalho, o fluxo foi mantido fixo em 2 bolhas por segundo.

As micrografias óticas foram obtidas com equipamento NEOPHOT 30; as eletrônicas com microscópio eletrônico PHILIPS XL30. As difrações de raios-X com o difratômetro PHILIPS XPERT utilizando-se a radiação K_α do cobre, com voltagem de 40 kV e 30mA de corrente; a varredura em 2θ foi de 0,01 graus por segundo. As medidas de microdureza foram realizadas com um microdurômetro Shimadzu com carga de 25g aplicada por 15s; cada medida corresponde à média de 5 impressões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 apresentamos a variação das espessuras das camadas de nitretos de ferro obtidas em função da ddp aplicada nas nitretações auxiliadas (faixa de zero a 60 Volts). A curva

continua liga os pontos obtidos quando a peça é submetida a potenciais positivos e a parede do reator está aterrada. A curva pontilhada obteve-se ao inverter a polaridade. As espessuras das camadas foram avaliadas a partir dos dados de microscopia eletrônica. Consideramos como camada de nitreto (ou camada de composto) a camada que na microscopia ótica aparece como camada branca quando revelada ao NITAL. Ela é composta por duas sub-camadas de nitreto de ferro: a externa é formada pela fase hexagonal ϵ -

Fe_3N e a seguinte pela fase cúbica face centrada γ '- Fe_4N . Como pode ser visto na fig.1 a espessura da camada formada para polarizações positivas apresenta um máximo bem marcado no entorno de 1,5V, onde temos um acréscimo no rendimento de 25% em relação à amostra não polarizada. Para todos os outros valores de ddp o rendimento relativo é negativo.

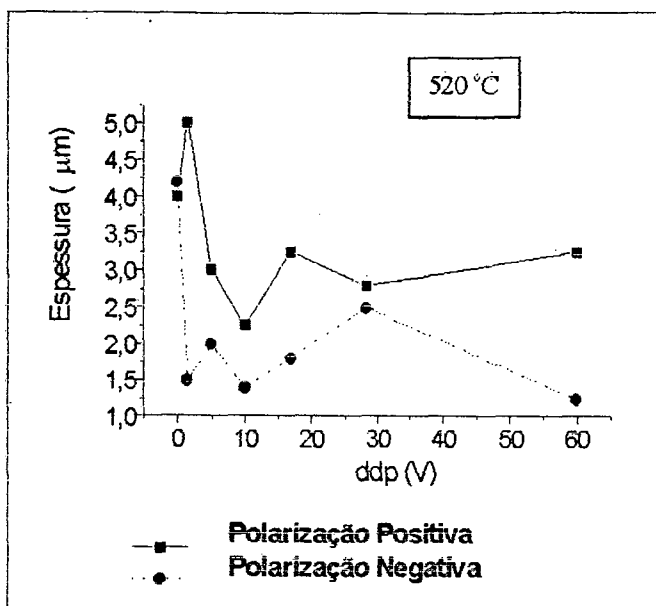


Figura 1 – Variação da espessura da camada branca em amostras nitretadas por 2h a 520°C em NH_3 com polarização positiva e negativa.

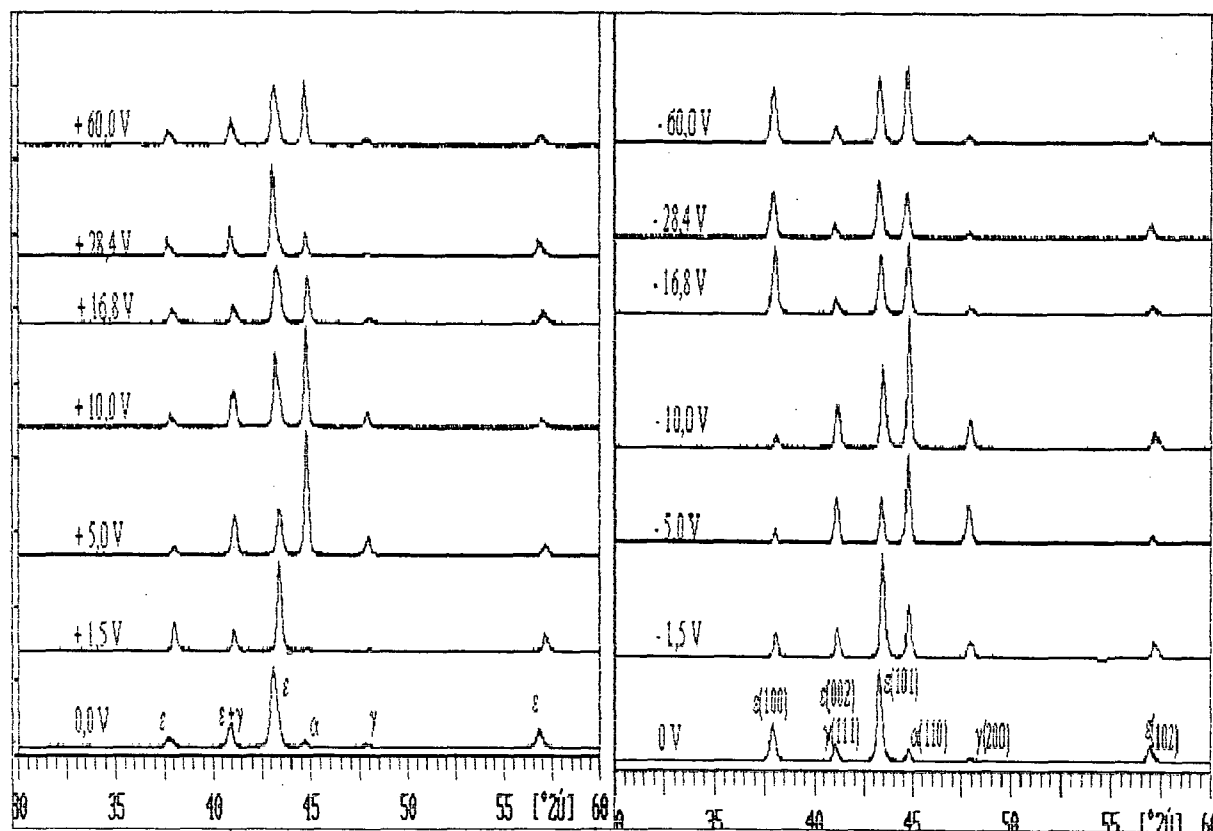


Figura 2 – Difratogramas de raios-X de amostras nitretadas por 2h a 520°C com variação da polarização positiva e negativa.

O fato do rendimento não ser proporcional a ddp (apresentando um valor crítico ao redor de +1,5 V) evidencia que o entendimento deste processo a nível microscópico deverá considerar certamente mais do que um fator na cinética das espécies moleculares formadas na interface sólido-gás e deverá ser objeto de estudo futuro neste laboratório. Para polarizações inversas (linha pontilhada na fig. 1) os rendimentos foram sempre negativos em relação à amostra não polarizada, mostrando um comportamento também complexo

Na figura 2 apresentamos os difratogramas de raios-X das correspondentes amostras citadas na fig. 1. Os picos de difração que apresentam melhor resolução para a fase ϵ são relativos aos planos (100), (101) e (002). Para a amostra nitretadas sem polarização (i.é. zero Volts) as relações de intensidades destes picos praticamente reproduzem aqueles do perfil padrão JCPDS. Podemos inferir então, que pelo menos a fase ϵ , não se encontra texturizada na amostra a zero Volts. Ao contrário, todas as outras amostras obtidas com ddp aplicada, mostram (fig. 2) a sub-camada ϵ bastante texturizada. Existem também diferenças significativas na textura entre as correspondentes polarizações diretas e inversa, que deverão ser melhor analisadas. A texturização de uma camada de depósito induzida por um campo elétrico intenso é comumente reportada na literatura [4]. O que a primeira vista pode parecer inusitado, é a sua observação na presença de potenciais tão pequenos entre 1,5 a 60 V. Entretanto se considerarmos que nas temperaturas envolvidas a energia térmica produz uma considerável fragmentação das moléculas de amônia, então a aplicação de uma pequena ddp pode gerar neste gás dissociado uma distribuição de voltagem conhecida como potencial de plasma, onde a dimensão da bainha (em inglês "sheath voltage") pode ser muito pequena (devido a trabalharmos em pressões ambientais) o que então gera localmente gradientes de potencial (i.é. campos elétricos) elevados. Ou seja, nossa visão atual é que na interface sólido gás é gerado um plasma DC, muito semelhante ao formado em uma descarga luminescente, como descrito (para pressões da ordem de 100 Pascal) na referência [5].

EQUILÍBRIO DAS FASES ϵ E γ'

Em todos os difratogramas da fig. 2 é visível o pico (110) do substrato do α -ferro; isso significa que as camadas são suficientemente finas (menores que 5 μm) para serem atravessadas pelo feixe de raios-X. Tentamos então (na ausência atual de uma ferramenta melhor) fazer uma medida (ainda que semi-quantitativa) de relação das fases ϵ/γ' para a camada de composto de cada amostra usando os dados de difração de raios-X. Para isso surgem dois problemas principais: as sub-camadas estão estratificadas e pelo menos a fase ϵ se apresenta texturizada.

Fases	ddp	0	1,5	5	10	16,8	28,4	60
% ϵ - Fe_xN	(+)	95	97	68	81	90	94	87
% γ' - Fe_4N	(+)	5	3	32	19	10	6	13
% ϵ - Fe_xN	(-)	94	79	47	68	94	94	86
% γ' - Fe_4N	(-)	6	21	53	32	6	6	14

Tabela 1 – Composição percentual pela razão ponderada das áreas dos planos ϵ (101) e γ' (200).

Apesar de desconhecermos os coeficientes de absorção de massa das fases ϵ e γ' acreditamos não serem eles muito diferentes daquele do substrato do α -Fe, porque nos três casos temos fases metálicas formadas por um empacotamento denso de átomos de ferro.

Na tabela 1 apresentamos uma tentativa de quantificar a percentagem das fases ϵ e γ' dentro da camada de composto, estimada pela razão ponderada das áreas dos picos de difração $\epsilon(101)$ e $\gamma'(200)$.

As composições percentuais da sub-camada γ' na tabela 1 estão certamente sub-estimadas, por esta fase se situar abaixo da sub-camada ϵ , mas como a espessura das camadas não difere muito ao longo do conjunto (ver fig. 1), os valores podem ser tomados como estimativa de uma tendência semi-quantitativa. Com estas ressalvas, os dados da tabela 1 apontam no sentido de que o equilíbrio das fases ϵ/γ' fica bastante alterado pela aplicação de uma ddp durante a deposição das camadas de nitretos.

EVOLUÇÃO DA CAMADA COM A TEMPERATURA

Na figura 3 comparamos a espessura das camadas de composto (medida por microscopia eletrônica) formadas em diferentes temperaturas (faixa de 510 °C a 670 °C) para dois conjuntos de amostras: o primeiro conjunto obtido pela nitretação de amônia normal (polarização zero – pontos ligados pela linha contínua); o segundo conjunto (pontos ligados pela linha tracejada) foi obtido nas mesmas condições do anterior, porém, com uma ddp de 1,5 V aplicada na amostra durante todo o tratamento.

A polarização por +1,5 V produziu um razoável aumento (25%) no rendimento da camada e também aumentou de 630 °C para 650 °C a temperatura para a qual começa ocorrer a diminuição da espessura de camada. A diminuição da camada após uma certa temperatura está relacionada com a meta-estabilidade destes nitretos e significa que a partir da temperatura de máximo a velocidade de decomposição das fases de nitretos é maior do que a velocidade de sua formação. Para o

conjunto de amostras polarizadas, o aumento de temperatura de máximo juntamente com o aumento no rendimento, nos leva a concluir que a aplicação de +1,5V às amostras aumentou o fluxo de incorporação das espécies nitretantes pelo substrato.

Na figura 4 apresentamos duas micrografias eletrônicas que mostram que nas temperaturas onde a decomposição dos nitretos atua significativamente, a sub-camada externa (fase ϵ) se apresenta muito porosa podendo surgir trincas entre as sub-camadas, com degradação das propriedades metalúrgicas. A porosidade é sempre mais intensa nas nitretações auxiliadas com ddp. Na figura 5 apresentamos alguns perfis de microdureza.

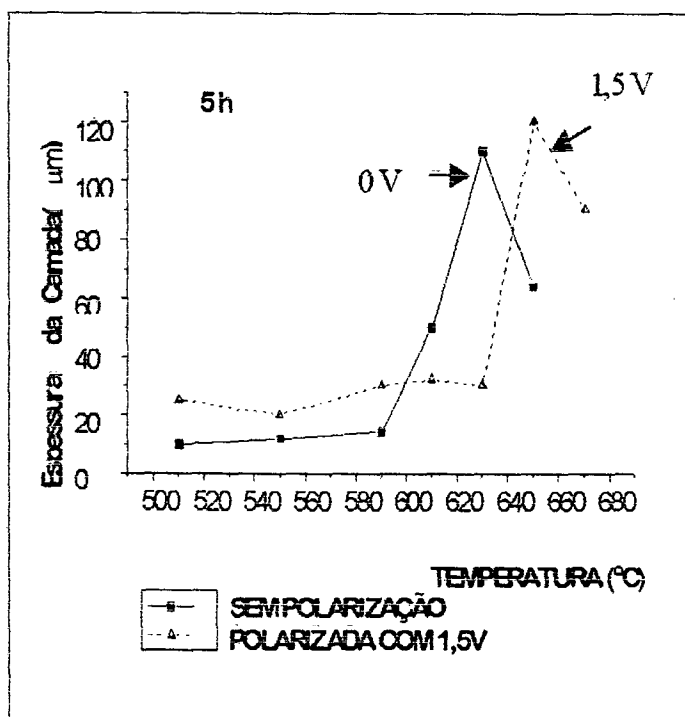


Figura 3 - Gráfico da espessura da camada branca em função da temperatura, em amostras nitretadas por 5h com e sem polarização [7].

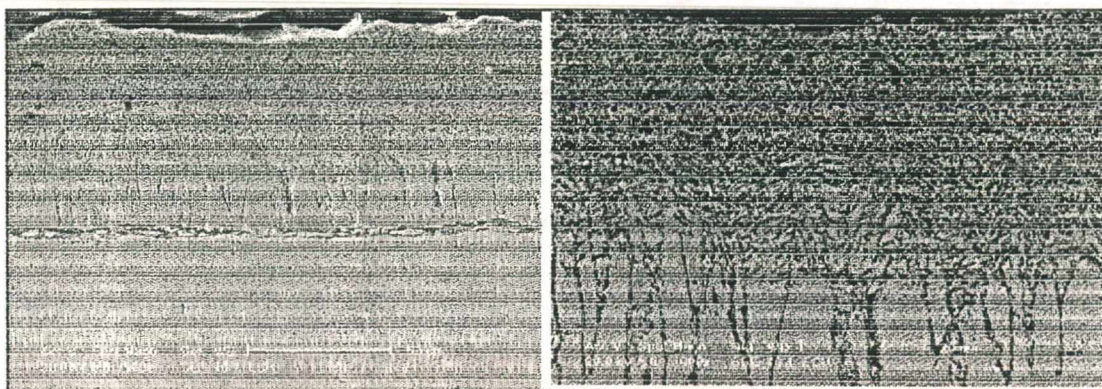


Figura 4 - Amostra nitretada por 5h em NH_3 a 630°C , polarizada com 1,5V. a) detalhes da camada/substrato, aumento 500x; b) aspecto da porosidade na camada ϵ , aumento 2000x.

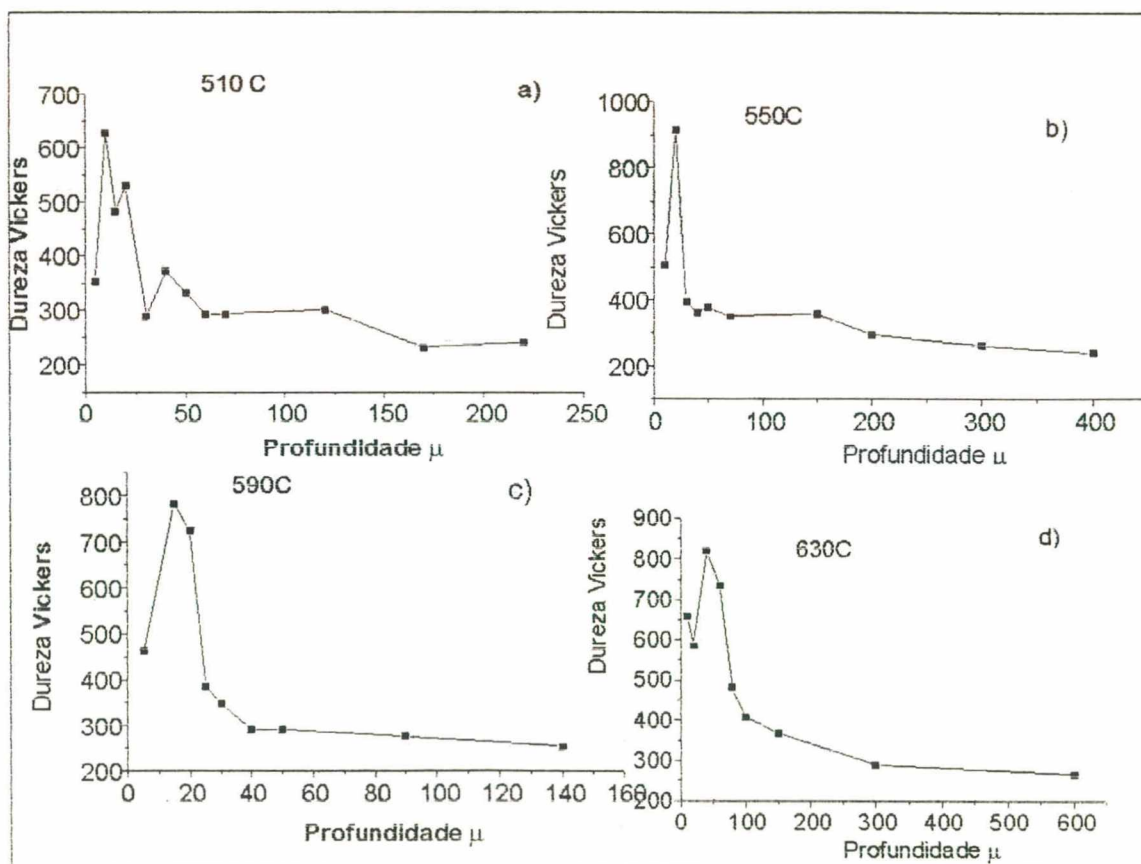


Figura 5 – Perfis de microdureza para amostras nitretadas por 5h em NH_3 , variando-se a temperatura.

Como é usual o valor baixo do primeiro ponto do perfil deve-se ao “desmoronamento” da camada durante a indentação. Os perfis são semelhantes aos usualmente reportados (ver por exemplo [6] e [7]). Porém nos tratamentos a 510°C o valor da microdureza após o perfil da camada de composto cai ao nível do valor do substrato (na figura 5a é o ponto em $25\mu\text{m}$) para depois sofrer um leve acréscimo e descer novamente ao nível do substrato. Este comportamento se repetiu para várias amostras tratadas a 510°C com ou sem polarização.

A micrografia eletrônica da figura 6 mostra que abaixo da camada de composto ocorre uma região homogênea (que é onde a dureza cai ao nível do valor do substrato) seguida de uma faixa onde ocorre uma grande precipitação de carbonitretos (região onde observa-se um leve aumento na dureza).

Figura 6 - Micrografia da amostra nitretada a 510 °C por 10h em NH_3 polarizado com +1,5V mostrando a região onde no perfil da microdureza o valor após passar por um mínimo sobe.



BIBLIOGRAFIA

- [1] -Ertl, G., Catalytic Ammonia Synthesis, Plenum Press, New York, 1993.
- [2] -Silva, U. M. C.; Técnicas e Procedimentos na Metalografia Prática, Ivan Rossi Editora, São Paulo, 1978.
- [3]-Angioletto, E., Nitretação Gasosa Potenciostaticamente Auxiliada, Dissertação de Mestrado, UFSC, 1998.
- [4]-Glang, R., Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, new York, 1983.
- [5]-Chapman, B., Glow Discharge Process, John Wiley&Sons, 1980.
- [6]-Rosso, M., Scavino, G., Umbertalli, G., Plasma and Gaseous Nitrocarburizing of Sintered Steels. Conference: Advances in PM Parts Production, Amsterdam, the Netherlands, 6-8 nov, 1989.
- [7]-Fontana, L. C., Nitretação Iônica Em Aços Baixo Carbono; Tese Mestrado; UFSC, 1992.

ANEXO II

Ferro em Pó

1.0-Influência da Granulometria na Nitretação Gasosa:

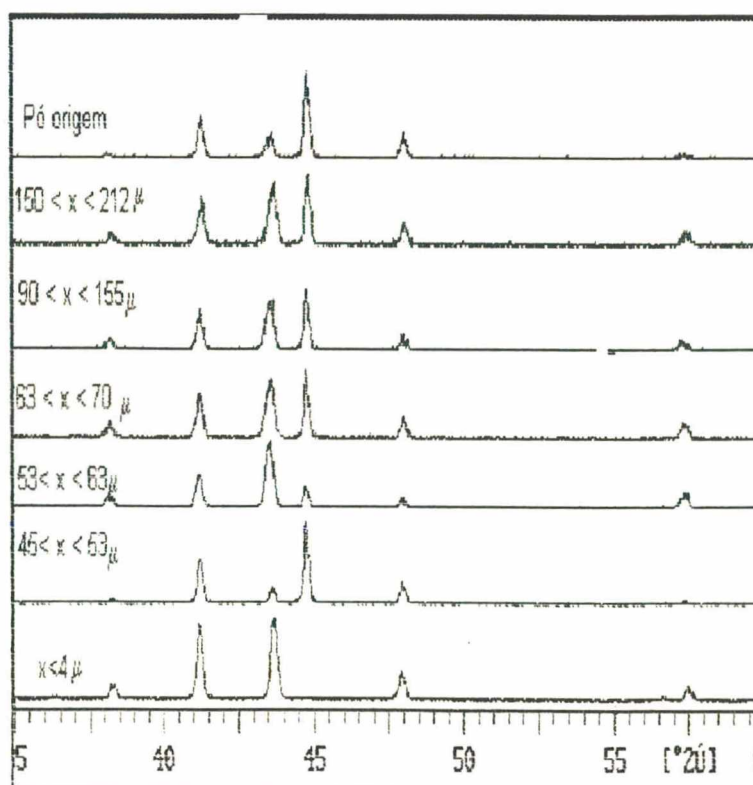
Neste estudo se trabalhou com sete granulometrias diferentes conforme descritas na tabela 1.

Faixa	Granulometria (μ)
1	$X < 4$
2	$45 < X < 53$
3	$53 < X < 63$
4	$63 < X < 70$
5	$90 < X < 155$
6	$150 < X < 212$
7	Pó de Origem

Tabela 1 - Tamanho das partículas do pó de ferro utilizadas na nitretação gasosa.

O pó de ferro foi nitretado pelo tempo de 30 minutos a 550 °C em atmosfera de NH_3 . O objetivo foi verificar se o tamanho da partícula do pó de ferro influenciava no crescimento das subcamadas de maneira

Figura A1- Difrações de raio x dos nitretos de ferro onde se variou a granulometria do substrato.



diferenciada.

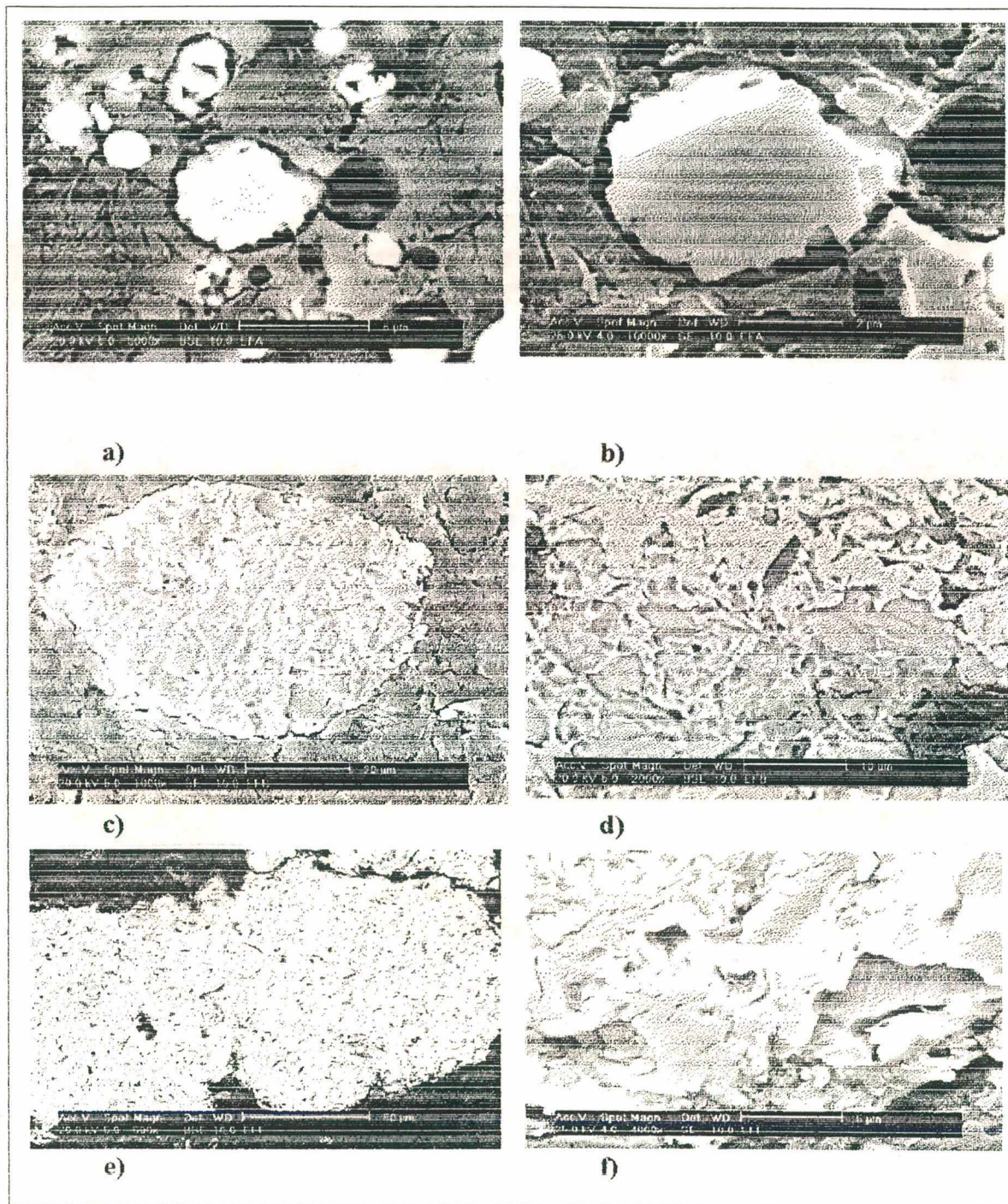


Figura A2- Detalhes dos nitretos formados na nitretação gasosa em NH_3 pelo tempo de 30 minutos a 550°C a partir do pó de ferro com as seguintes faixas granulométricas: a) e b) - $x < 4\mu$; c) e d) pó de origem; e) e f) $155 < x < 212\mu$.

A fig. (A1) mostra o perfil de difração obtido para cada faixa de granulometria . Ela indica que com trinta minutos a 550 °C, o pó com menos de 4 μ reagiu todo, pois não se observa a existência do pico referente ao substrato, formando uma camada da fase γ' interna e outra camada de fase ϵ . Na fig.(A2) são apresentadas micrografias eletrônicas de três faixas granulométricas feitas após recobrimento com uma fina camada de ouro. Apesar de se ter uma nitretação contínua a nitretação procede de maneira diferenciada em algumas partes dos grãos. Atribui-se conforme a literatura [46] que o nitrogênio difunde preferencialmente através do contorno de grão e irá reagir assim de maneira diferenciada na partícula. Pode ser observado que na micrografia a) e b) da fig.(A2) que todo o substrato se converteu em nitreto de ferro. A dimensão da partícula ($x < 4\mu$) faz com que ela tenha uma superfície com grande reatividade. Com o aumento da

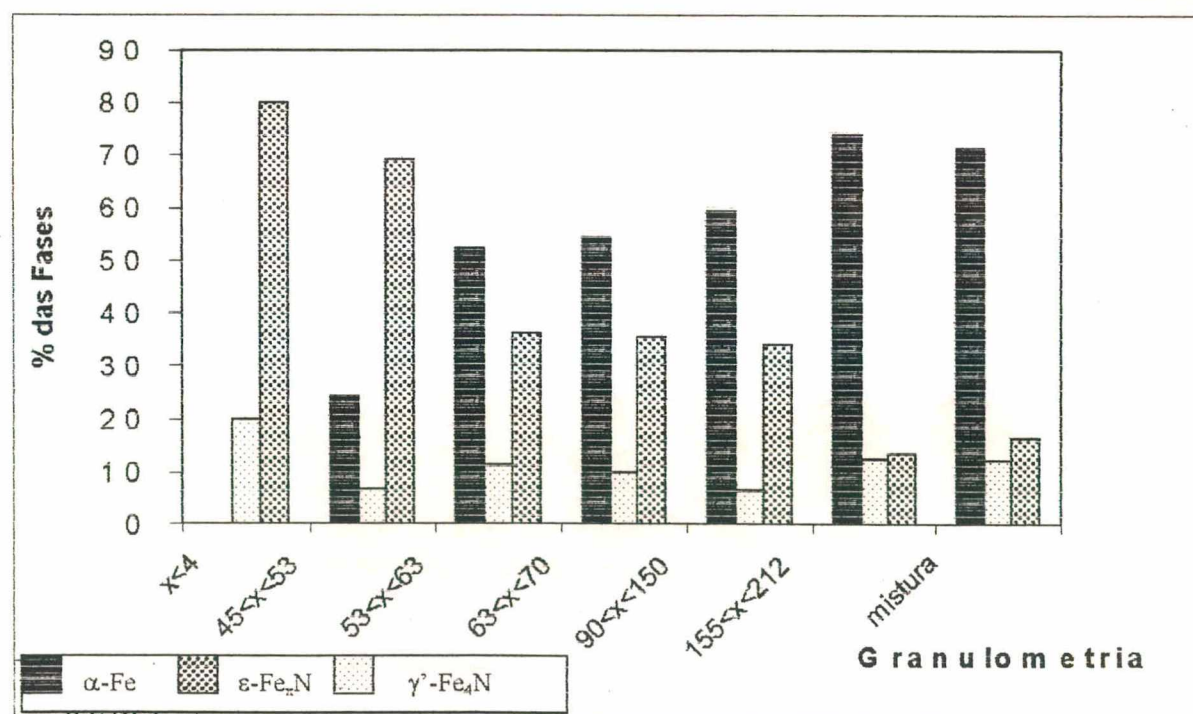


Figura A3 - Gráfico mostrando as porcentagens relativas de cada fase de nitretos em função da granulometria. Nitretou-se a 550°C em NH₃, por 30 min. polarizadas com 1,5V.

granulometria se estará agrupando alguns grãos e o nitrogênio não chegará a todos os pontos de maneira uniforme conforme as micrografias c) , d) e e) . f) da fig.(A2). A mudança da percentagem das fases na formação dos nitretos de ferro está colocada de forma mais concisa na

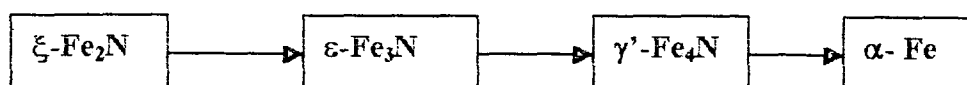
fig.(A3), onde o histograma nos mostra a percentagem relativa de cada fase na composição. Essés dados estão baseados na medida da área dos picos de difração de raios-X, fig. (A1). A figura (A3) nos mostra que com o aumento da granulometria uma maior quantidade de ferro começa a estar presente na amostra e que a proporção de fase ε diminui com o aumento da granulometria enquanto que a fase γ' possui um comportamento mais elaborado.

Com uma granulometria pequena $x < 4\mu$ temos uma superfície do grão de ferro altamente reativa ficando a expectativa de que com temperatura menor se converteria toda fase γ' para a fase ε ou ainda ξ . Com o aumento da granulometria a superfície vai se tornando menos reativa e a difusão por contorno de grão se torna mais importante. A proporção relativa γ'/ε vai aumentando sendo que a possível causa desse fato esteja na estabilização da fase que ocorre no contorno de grão. Pode-se assim inferir que a granulometria exerce influência sobre a nitretação gasosa quanto ao rendimento e quanto a proporção relativa das fases ε/γ' formadas.

2.0-Estabilidade Térmica dos Nitretos de Ferro

2.1-Introdução

Um grande número de aplicações das peças nitretadas se destinam a suportarem esforços mecânicos aliados a uma temperatura relativamente elevada. Os nitretos de ferro são metaestáveis e evoluem termicamente dependendo não apenas da temperatura como da cinética dos tratamentos térmicos a que são submetidos. Pelo diagrama de fases a tendência de evolução termodinâmica dos nitretos de ferro, segue o esquema:



Pascal [42] nos traz que a estabilidade térmica da fase ξ -Fe₂N é aproximadamente de 400°C. Figueiredo [25] mostrou que ela pode chegar aos 453 °C, mas que aos 417 °C já se observa o início da transformação ξ para ε . A fase ε possui estabilidade térmica até 420 °C. A 580 °C toda ela terá se convertido na fase γ' [42]. A fase γ' possui estabilidade térmica até 640°C e a partir dessa temperatura ela libera o nitrogênio e se transforma em α -Fe [42]. Como esses parâmetros dependem muito da cinética, e esta está ligada a atmosfera em que acontecem essas transições de fase, resolveu-se realizar a calorimetria diferencial de varredura (DSC), em três atmosferas distintas; uma contendo argônio, outra com nitrogênio e por fim outra com ar sintético.

2.2 - Procedimento Experimental

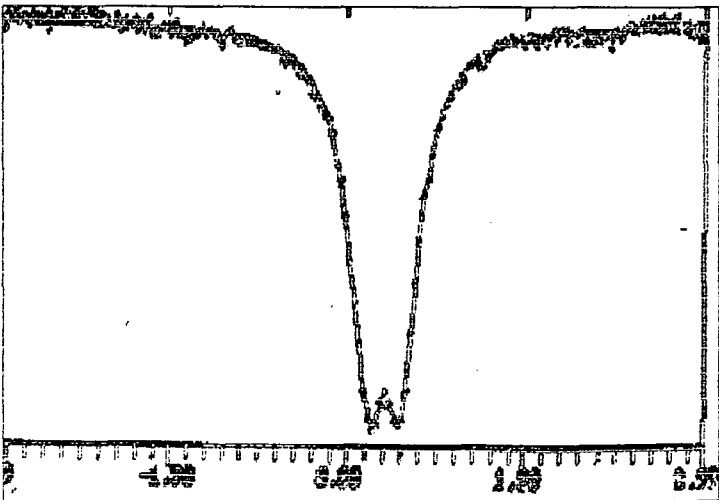
Para este trabalho foi utilizado ferro em pó comercial proveniente da Hoeganaes Company do tipo Ancorstell 1000B e composição química com porcentagem em peso especificadas na tabela (2). A fração que completa 100% é do elemento químico ferro.

Elementos Químicos	C	N	S	O	Mg	Cr	P	Cu	Ni	Si
%	0,01	0,001	0,008	0,079	0,011	0,03	0,005	0,05	0,04	0,013

Tabela 2 - Composição química do ferro em pó utilizado neste trabalho.

Utilizando um forno de tubo nitretou-se por 7h a 450 °C sob fluxo de NH₃, tendo resultado na fase ξ -Fe₂N pura. Como esta fase é paramagnética um

Figura A4 – Espectro Mössbauer da amostra de ferro em pó nitretada por 7h a 450 °C , mostrando um dubleto característico da fase ξ -Fe₂N.



primeiro teste é feito com o imã, após foi feita uma difração de raio-X e por fim foi realizado a espectroscopia Mössbauer resultando o espectro visto na fig.(A4). O objetivo foi verificar a pureza da fase de partida na análise térmica. Como temos a presença de um dubleto e os parâmetros Mössbauer se aproximam daqueles encontrados na literatura [3,22,25,47,48], tem-se a convicção que a fase de partida é a ξ -Fe₂N pura.

Para a análise térmica utilizou-se três atmosferas distintas e variou-se também a taxa de varredura, que na atmosfera de nitrogênio foi feita para

20°C/min e 10°C/min, ver fig. (A5).

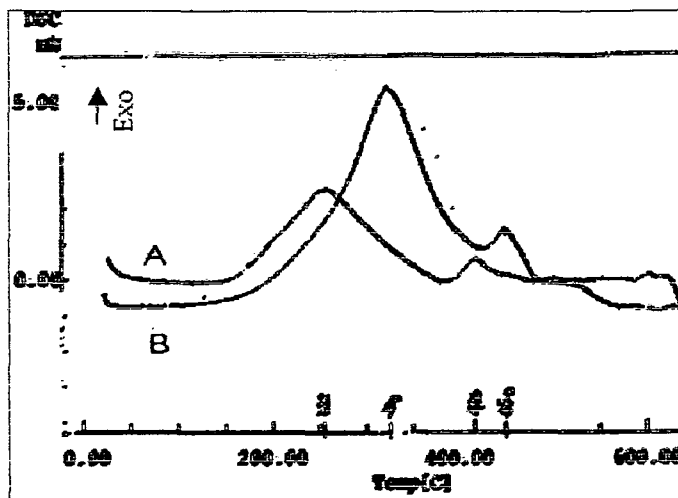
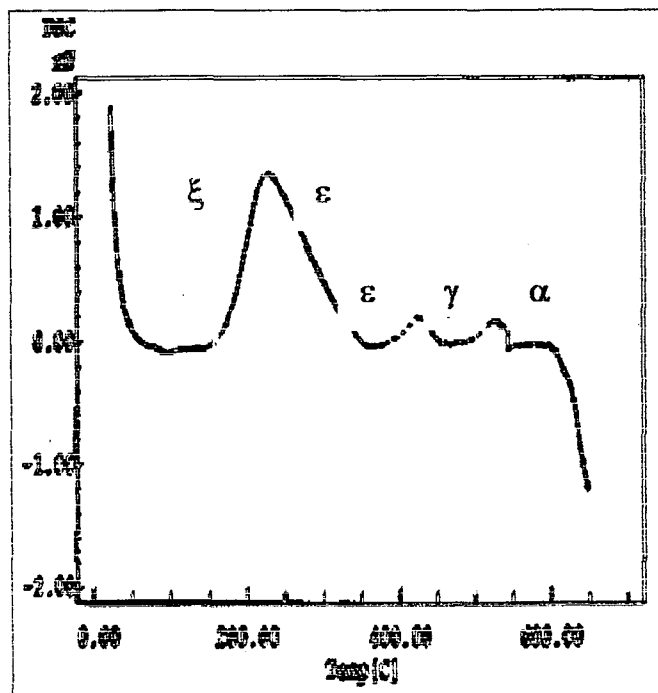


Figura A5- Resultado do DSC na amostra da fase ξ em atmosfera de nitrogênio. A) taxa de 10°C/min; B) taxa de 20°C/min.

2.3 – Resultados

Na fig.(A6) traz-se o gráfico resultante do DSC em atmosfera de N₂ com taxa de varredura de



20°C/min. Pode ser observado que os picos exotérmicos das mudanças de fase esperadas, nele se encontram. Como pode ser observado na fig. (A5) os picos referentes a transição de fases sofreram um deslocamento de até 100 °C na mudança da fase $\xi \Rightarrow \epsilon$ quando se variou a taxa de 20°C/min para 10°C/min.

Figura A6 - Resultado do DSC com taxa de 10 °C/min partindo da fase ξ . Na curva está a interpretação dada as transições de fase sofridas.

Isso caracteriza o fato que a reação química não chega a se completar com aquele tempo e temperatura que foi imposta na primeira varredura. Com a diminuição na taxa os picos sofrem um deslocamento no sentido de uma temperatura menor. Barrall [49], comenta que as varreduras devem ser lentas o suficiente para que as reações possam se processar inteiramente. Assim pode-se afirmar que os picos mais coerentes para marcar a transição de fase (neste caso) são aqueles

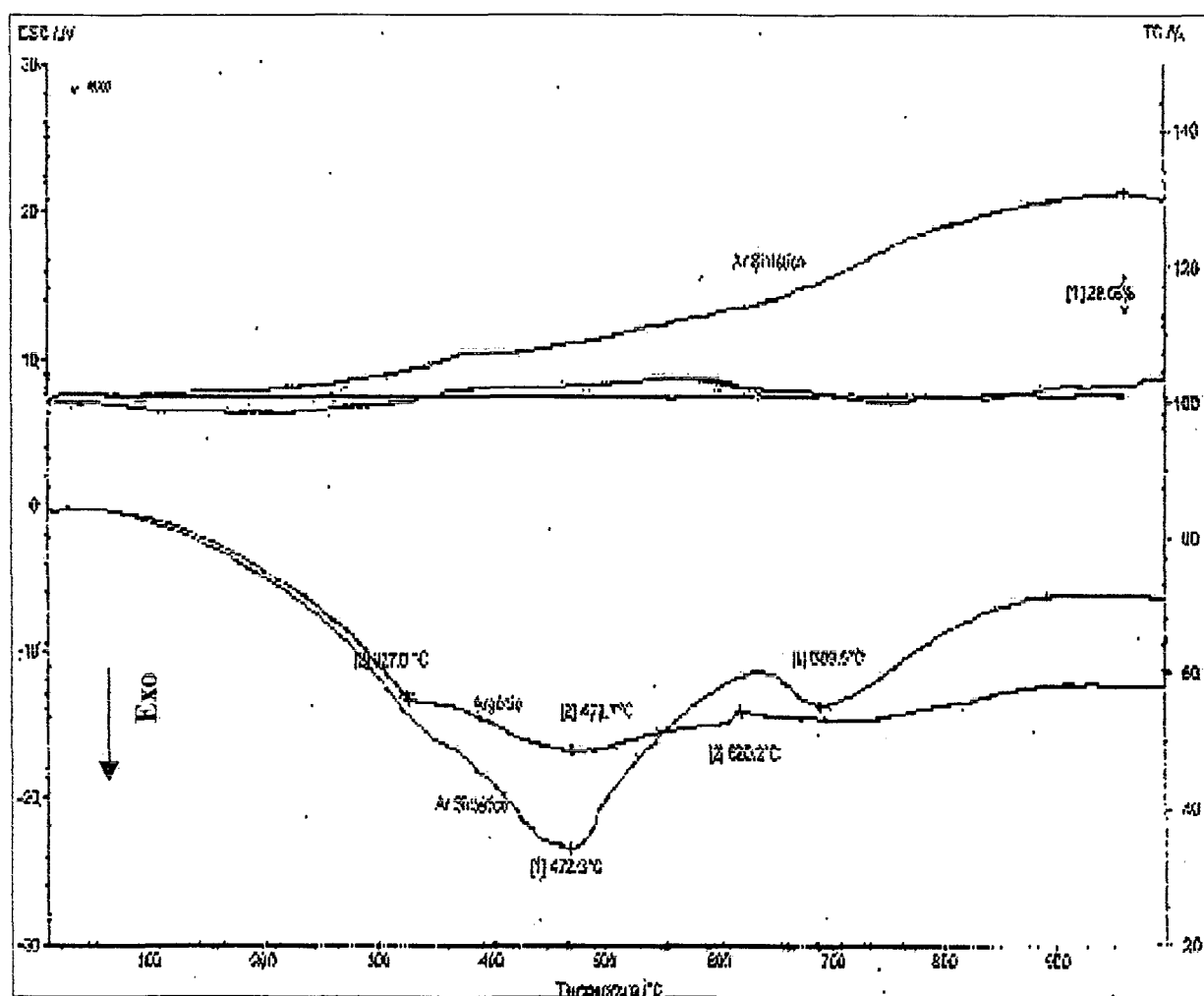


Figura A7 – DSC/TG dos nitretos de ferro fase ξ - Fe_2N . Tem-se o DSC/TG dos nitretos de ferro com taxa de varredura de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

da curva A. O potencial de nitretação depende da pressão do nitrogênio. Quando se coloca argônio ou ar sintético aumenta-se enormemente a fugacidade do nitrogênio com conseqüências muito significativas nos picos de decomposição, ver a fig. (A7) onde se apresenta o resultado

dessas varreduras. Na atmosfera de argônio a taxa de varredura foi de 5 °C/min. A fase ξ passa para ε perdendo parte do nitrogênio que se combina e volta a N_2 saindo para a atmosfera. Na tabela (3) os resultados foram colocados em função da temperatura em que o máximo dos picos aparecem nas varreduras com diferentes atmosferas, e também quando ocorre a transição total das fases, ou seja a partir daquele ponto não existe mais a fase antecedente.

	Ar sintético 5°C/min	Argônio 5°C/min	Nitrogênio 10°C/min	Nitrogênio 20°C/min
1- Pico 1 (°C)	350	327	229	330
1- Pico 2 (°C)	472	471	424	420
1- Pico 3 (°C)	649	620	526	530
2- $\xi \Rightarrow \varepsilon$ (°C)	375	370	337	380
2- $\varepsilon \Rightarrow \gamma'$ (°C)	630	550	454	460
2- $\gamma' \Rightarrow \alpha\text{-Fe}$ (°C)	670	645	546	610

Tabela 3 - Resultados do DSC em diferentes atmosferas e taxas de varreduras. No Bloco de resultados 1, são reportados os pontos máximos das curvas; no bloco 2, os pontos mínimos.

Como pode ser observado os picos das transições de fase diferenciam com a mudança da atmosfera e com a mudança na taxa. Se comparados aos existentes na literatura e anteriormente citados, pode-se observar que eles se encontram próximos a estes, sendo exceção a transformação de $\xi \Rightarrow \varepsilon$, que ficou muito aquém do valor reportado. Embora os nitretos sejam estáveis somente em atmosfera de NH_3-H_2 o comportamento mais provável de sua evolução quando submetido a condições de trabalho, levando-se em conta o fator temperatura, seria semelhante àquele em atmosfera de ar sintético. Assim para aplicações deve-se levar em conta os valores que aí constam.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1- SILVA, U. M. C.; Técnicas e Procedimentos na Metalografia Prática, Ivan Rossi Editora, São Paulo, 1978.
- 2- STAINES, A. M.; Today's Processing Options for Nitriding - Gaseous and Plasma Routes Compared, Heat Treatment of Metals; 1, p. 1-6, 1996.
- 3- SOBRINHO, A. S. S.; Estudo por Espectroscopia Mössbauer e Ótica da Formação de Camadas de Nitretos de Ferro em Pós-Descarga, Tese Mestrado, UFSC, 1994.
- 4- PETZOW, G.; Metallographic Etching Metallographic And Ceramographic Methods For Revealing Microstructure, American Society For Metals, Ohio, 1978.
- 5- MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J.; COLIJN, P. F.; SLOOF, W. G.; Microstructural and compositional Evolution of Iron Carbonitride Compound Layers During Salt Bath Nitrocarburizing, Z. Metallkde Bd. 81, H. 1, pg. 33-43, 1990.
- 6- COLIJN, P. F.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. F; Microscopical Analysis of Nitrided or Nitrocarburized iron and Steels, Z. Metallkde, Bd.; 74 H. 9 pg. 620-627, 1983.
- 7- BORBA E. C. ; Estudo da Nitretação em Ligas Fe-C e Nitrocementação no Ferro Puro Por Plasma, Tese de Doutorado, UFSC, 1998.
- 8- KLUG H. P. ; ALEXANDER L. E.; X-Ray Diffraction Procedures, John Willey, New York, 1974.
- 9- CULLITY B.D. ; Elements of X-Ray Diffraction 2ª ed., Addison Wesley, New York , 1978.
- 10- APD; Automated Powder Diffraction, PW 1877, Version 3.6d, PHILIPS ELETRONICS N. V., 1995.
- 11- IDENTIFY-PC; PW1876, Version 1.0e, PHILIPS ELETRONICS N. V., 1994.

- 12- BORGES, P. C. ; MARTINELLI, A. E.; FRANCO C. V.; Influência da Atmosfera de Nitretação por Plasma na Microestrutura da Camada de Compostos Obtida em Aços Sinterizado e Convencional; Anais XII Cong. Brasileiro de Eng. e Ciências dos Materiais, (Dez) 1996.
- 13- GOEHNES, R. P.; NICHOLS, M. C.; Materials Characterization, X-Ray Powder Diffraction, ASM Handbook Vol. 10, Ninth Edition, 1992.
- 14- BOUCHARD, R. J.; FREDERICK, C. G.; JOHNSON, V.; Preparation and Properties of Submicron Hexagonal Fe_xN $2 < x < 3$, J. appl. Phys., Vol 45 , 1974.
- 15- ADAMS, B. L.; Materials Characterization, Crystallographic Texture Measurement and Analysis, ASM Handbook Vol. 10, Ninth Edition 1992.
- 16- INOKUTI, Y.; NISHIDA, N.; OHASHI, N.; Formation of Fe_3N , Fe_4N and Fe_{16}N_2 on the Surface of Iron, Metallurgical Transactions A, vol 6^A, pg. 773-784, 1975.
- 17- MALISKA, A. M.; Fundamentos da Microscopia Eletrônica de Varredura e Caracterização Microestrutural de Aços Sinterizados Nitretados por Plasma, Monografia Concurso Professor Adjunto, UFSC, 1998.
- 18- MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. J.; Thermodynamics, Kinetics, and Process Control of Nitriding, Surface Engineering, Vol 13, pg. 483-497, 1997.
- 19- HANSEN, M.; Constitution of Binary Alloys, 1967.
- 20- CORDIER, R. C.; Influence Des Elements Substitutionnels Sur Les Distributions D'Interstitiels Et La Precipitation de Nitrures Dans Les Solutions Solides Et Les Composés Du Fer Et De L'Azote; Tese de Doutorado; L'Université Des Sciences Et Techniques De Lille Flandres-Artois; Soutene; 1989.
- 21- BELL, T.; OWEN, W. S.; J. I. S. I.; 205; 428; 1967.

- 22- SANTOS, C. A. ; Composição Superficial e Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Aços Carbono Implantados Com Nitrogênio; Tese de Doutorado; UFRGS; 1984.
- 23- MASTORAKIS A.; Mise En Alliage Mecanique De Nitrures Et De Solutions Solides A L'Azote; Tese de Doutorado; L'Universite Des Sciences Et Techniques De Lille Flandres-Artois; soutene; 1992.
- 24-FONTANA, L. C. ; Nitretação Iônica Em Aços Baixo Carbono; Tese Mestrado; UFSC,1992.
- 25- FIGUEIREDO, R. S.; Análise de Superfície em Aços Nitretados por Espectroscopia Mössbauer, Dissertação de Mestrado, UFSC, 1992.
- 26-JACK, K. H. ; Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 195, 1948; pg 34-40.
- 27-JACK, K. H. ; Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 208, 200, 216 ;1951.
- 28-BAINBRIDGE, J. ; CHANNING, D. A.; WHITLOW, W. H. ; PENDLEBURY, R. E.; A Mössbauer and X-Ray Investigation of ξ -Fe₂N; J. Phys. Chem. Solids, vol. 14 , 1973, pag 1579-1586.
- 29-CALLISTER, W.D.Jr. Materials Science and Engineering an Introduction, John Wiley & Sons, INC., New York, 1994.
- 30-SILVA, J. R. G.; MCLELAN, R. B.; Mater. Sci. Eng. 26; 1976; 83-87.
- 31-CRANCK, J., The Mathematics of Diffusion, second edition, Oxford, Clarendon Press, 1986.
- 32-SOMERS, M.A.J.; MITTEMEIJER, E.J.; Metall. Mater. Trans.; 1995; 26A; 57-74.
- 33- SOMERS, M.A.J.; MITTEMEIJER, E.J.; Metall. Trans.; 1990; 20A; 198-204.
- 34- DU, H.; AGREN, J.; Z. Metallkd.; 1995; 86; 522-529.
- 35-SZEKELY, J.; EVANS, J. W.; SOHN, H. Y.; Gas – Solid Reactions; Academic Press; London; 1976.

- 36- DAWES C.; TRANTER D. F.; SMITH C. G.; Reappraisal of Nitrocarburizing and Nitriding When Applied to Design and Manufacture of Non-alloy Steel Automobile Components. Metals Technology, V. 6, n.9, 1979, p. 345-353.
- 37- DRAGO, V.; Comunicação pessoal , Agosto 1998.
- 38-METIN, E., Inal, O. T. , Jour. Mat. Science, 22 , 1987, 2783-2788.
- 39-MALISKA, A. M.; Influência dos Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação Por Plasma em Aços Sinterizados; Tese de Doutorado; UFSC; 1995.
- 40- OLIVEIRA A. M.; Estudo da Influência da Nitretação e Nitrocementação Por Plasma Sobre a Redução de Porosidade Superficial em Amostras de Ferro Puro Sinterizado; Dissertação de Mestrado; UFSC; 1998.
- 41-VOL, A .E ; Handebook of Binary Metallic Systems: Structure and Properties; Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations, 1966, v.1, 558-568.
- 42- PASCAL, P.; Noveau Traté de Chimie Minerale; Mason Editeurs; Paris; 1963.
- 43- KOOI, B. J., SOMERS, M. A. J., MITTEMEIJER, E. J. ; Metall. Mater. Trans. 1996, 27 A. pg.1063-1071.
- 44-FIRRAO, D. , ROSSO, M. , PRINCIPI, G. , FRATTINI, R. ; J. of Mat. Sci. ; 171, 1982, 1773-1778
- 45- SOMERS, M. A. J., MITTEMEIJER, E. J., KOOI B. J., MALDZINSKI, L., VAN DER HORST, A. A., VAN DER KRAAN, A. M., VAN DER PERS, N. M., Acta Metall. Mater.; 1997, 45,pg. 2013-2025.
- 46- WAGNER , C.; Diffusion in Solids, Liquids and Gases; Academic Press; New York;1960;71-72.
- 47- WERTHEIM, G. K.; Mössbauer Effect, Principles and Applications; New York; Academic Press; 1968.

- 48- GOLDANSKI, G. Y., HERBER, R. ; Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy; New York; Academic Press 1968.
- 49- BARRALL E. M., JOHNSON, J. F.; Differential Scanning Calorimetry, Theory and Applications; John Wiley & Sons, INC. New York; 1974.
- 50- BODMIN ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, Thermal Analysis- Techniques and Applications; London 1992.